

Dem Prüfungsausschuss des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften vorgelegte

Dissertation

**Synthese und strukturelle
Untersuchungen von
Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden**

sowie

**Charakterisierung von
Titandioxid-Photokatalysatoren – Einfluss von
Synthesemethode und Dotierung**

Diplom-Chemiker Lars Wimbert

Januar 2004

Universität Dortmund - Anorganische Chemie

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis September 2003 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-L. Keller angefertigt.

Referent :	Prof. Dr. <i>H.-L. Keller</i>
Korreferent :	PD Dr. <i>U. Zachwieja</i>
Tag der mündlichen Prüfung :	17. März 2004

Erst sehen, dann denken, am Ende analysieren.
Aber immer erst sehen. Sonst sieht man nur,
was man sehen wollte. Die meisten Wissen-
schaftler vergessen das.

Douglas Adams

Danksagung

Herrn Professor Dr. Hans-Lothar Keller danke ich für die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. Uwe Zachwieja möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Thorsten Oldag danke ich für die sorgfältige und geduldige Ausführung der Messungen am Einkristalldiffraktometer und die vielen hilfreichen Diskussionen. *Herrn Peter Heines* gilt mein Dank für die wertvollen Anregungen bei der Durchführung der Strukturanalyse von Ag_2HgSI_2 . *Frau Helga Schulte* möchte ich für die Durchführung der FT-IR-Messungen danken. Mein Dank gilt außerdem den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Professor Dr. *H.-L. Keller* für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Weiterhin möchte ich meinem Wahlpraktikanten *Herrn Bastian Ewald* für die Unterstützung im Bereich der quaternären Quecksilbersulfidhalogenide danken sowie meiner Wahlpraktikantin *Frau Nicola Bisek* für ihre Mitarbeit bei der Untersuchung der Titandioxid-Photokatalysatoren.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Auszubildenden *Frau Gabriele Greve* und *Frau Silke Grünreich* für ihre Unterstützung im Rahmen der hier dokumentierten Untersuchungen.

Ich danke *Herrn Dr. Matthias Rompel* und *Herrn Professor Dr. Johannes Beck* von der Universität Bonn für die erfolgreiche Kooperation auf dem Gebiet der Münzmetall-Quecksilbersulfidhalogenide.

Außerdem danke ich den Mitarbeitern der gemeinsamen Einrichtungen der Universität Dortmund, insbesondere *Frau Charlotte Zweig* für die geduldige Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop. *Herrn Jürgen Storp* und *Herrn Dr. Thorsten Ebbinghaus* gilt mein Dank für die Durchführung der photochemischen Abbauxperimente. Weiterhin möchte ich *Frau Wilga Buß* für die Raman-Messungen und *Herrn Dr. Rainer Niewa* für die DTA-Messungen an $\beta\text{-AgHgSI}$ danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau *Andrea Wimbert* und meinen Eltern *Gerd und Günter Wimbert* für ihre geduldige Unterstützung in jeder Phase dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

I	Synthese und strukturchemische Untersuchungen von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden	3
1	Einleitung	5
2	Grundlagen	13
2.1	Apparative und theoretische Grundlagen	13
2.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	13
2.1.2	Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen	14
2.1.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	14
2.1.4	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	15
2.1.5	Schwingungsspektroskopische Messungen	16
2.1.6	Dichtebestimmungen	16
2.1.7	ELF-Rechnungen	17
2.1.8	Gitterenergie und das MAPLE-Konzept	18
2.2	Präparative Grundlagen	19
2.2.1	Solvothermalsynthese	19
2.2.2	Darstellung der verwendeten Edukte	21
3	Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide	25
3.1	Bisherige Untersuchungen	25
3.2	Die Verbindung α -AgHgSI	27
3.2.1	Darstellungsmethode	27
3.2.2	Einkristallstrukturanalyse	28
3.2.3	Diskussion der Kristallstruktur von α -AgHgSI	29
3.2.4	Vergleich der Kristallstruktur von α -AgHgSI mit bereits bekannten Verbindungen	40
3.2.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	42
3.3	Die Verbindung β -AgHgSI	43
3.3.1	Darstellungsmethode	43
3.3.2	Einkristallstrukturanalyse	44

3.3.3	Diskussion der Kristallstruktur von β -AgHgSI	45
3.3.4	Gitterenergetische Betrachtungen	62
3.3.5	Vergleich der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit bereits bekannten Verbindungen	66
3.3.6	Thermoanalytische Untersuchungen	68
3.3.7	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	70
3.4	Die Verbindung Ag ₂ HgSI ₂	71
3.4.1	Darstellungsmethode	71
3.4.2	Röntgenstrukturanalyse	72
3.4.3	Diskussion der Kristallstruktur von Ag ₂ HgSI ₂	72
3.4.4	Vergleich der Kristallstruktur von Ag ₂ HgSI ₂ mit bereits bekannten Verbindungen	80
3.4.5	Thermoanalytische Untersuchungen	84
3.4.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	85
4	Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide	87
4.1	Bisherige Untersuchungen	87
4.2	Die Verbindung CuHgSI	89
4.2.1	Darstellungsmethode	89
4.2.2	Einkristallstrukturanalyse	89
4.2.3	Diskussion der Kristallstruktur von CuHgSI	90
4.2.4	Vergleich der Kristallstruktur von CuHgSI mit bereits be- kannten Verbindungen	102
4.2.5	Thermoanalytische Untersuchungen	106
4.2.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	107
4.3	Die Verbindung CuHg ₂ S ₂ I	108
4.3.1	Darstellungsmethode	108
4.3.2	Einkristallstrukturanalyse	109
4.3.3	Diskussion der Kristallstruktur von CuHg ₂ S ₂ I	109
4.3.4	Vergleich der Kristallstruktur von CuHg ₂ S ₂ I mit bereits bekannten Verbindungen	117
4.3.5	Thermoanalytische Untersuchungen	120
4.3.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	121
4.4	CuI-HgS-Mischkristalle	123
4.4.1	Darstellungsmethode	123
4.4.2	Einkristallstrukturanalyse	124
4.4.3	Diskussion der Kristallstruktur von Cu _x Hg _{1-x} S _{1-x} I _x . . .	124
4.5	Die Verbindung γ -CuHgSCl	127
4.5.1	Darstellungsmethode	127
4.5.2	Einkristallstrukturanalyse	128
4.5.3	Diskussion der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl	131
4.5.4	Gitterenergetische Betrachtungen	138

4.5.5	Vergleich der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl mit bereits bekannten Verbindungen	139
5	Untersuchungen verwandter Systeme	143
5.1	Substitution der Halogenatome	143
5.1.1	Allgemeines	143
5.1.2	Die Verbindung CuHg(py) ₃ (SCN) ₃	145
5.2	Substitution des Quecksilbers	152
5.2.1	Cadmium-Verbindungen	152
5.2.2	Bismut-Verbindungen	152
5.3	Substitution der Münzmetalle	154
6	Theoretische Betrachtungen	157
7	Zusammenfassung und Ausblick	159
II	Charakterisierung von Titandioxid-Photokatalysatoren – Einfluss von Synthesemethode und Dotierung	165
8	Einleitung	167
8.1	Allgemeines	167
8.2	Photokatalyse und Katalysatormaterialien	168
8.3	Anwendungen	175
9	Grundlagen	179
9.1	Apparative Grundlagen	179
9.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	179
9.1.2	Messungen der spezifischen Oberflächengröße	180
9.1.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	181
9.1.4	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	182
9.1.5	UV/VIS-Spektroskopie	183
9.2	Präparative Grundlagen	183
10	Charakterisierung dotierter Katalysatormaterialien	185
10.1	Allgemeines	185
10.2	Synthesemethode	187
10.3	Verwendete Dotierungselemente	188
10.4	Experimentelle Ergebnisse	190
10.5	Photochemische Abbauexperimente	208
10.5.1	Formale Quanteneffizienzen	208
10.5.2	Abbau von Modellsubstanzen	209

10.6 Diskussion der Ergebnisse	214
11 Variationen der Präparationsmethode	219
11.1 Synthesemethoden	219
11.1.1 Lösungsmittelzusätze in ethanolischen Lösungen	219
11.1.2 Synthese aus wässrigen Lösungsmitteln	224
11.2 Experimentelle Ergebnisse	225
11.3 Diskussion der Ergebnisse	237
11.4 Alternative Präparationsmethoden	238
11.4.1 Synthese in inversen Mizellen	238
11.5 Immobilisierungsexperimente	242
12 Zusammenfassung und Ausblick	247
Literaturverzeichnis	251
Abkürzungsverzeichnis	277
Abbildungsverzeichnis	279
Tabellenverzeichnis	285

Allgemeine Vorbemerkung

Diese Dissertation behandelt Ergebnisse aus zwei thematisch unterschiedlichen Forschungsgebieten. In dem auf Seite 3 beginnenden ersten Teil dieser Arbeit werden die Resultate aus dem Themenfeld der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide erläutert. Hierbei handelt es sich um in der Diplomarbeit [1] begonnene Untersuchungen zur Synthese und strukturellen Untersuchung quaternärer Quecksilber(II)-sulfidhalogenide der Münzmetalle Silber und Kupfer sowie verwandter Verbindungen.

Ab Seite 165 werden im zweiten Teil dieser Ausarbeitung die Erkenntnisse zur Synthese und Charakterisierung von Photokatalysatoren auf Titandioxidbasis für die Abwasserreinigung dargelegt. Diese Untersuchungen führen die von Herrn Dr. *R. Stahl* und Herrn Dr. *K. Vogelsang* im Arbeitskreis von Prof. Dr. *H. Jacobs* begonnenen Arbeiten zur Synthese der genannten Katalysatormaterialien fort. Die photokatalytische Aktivität der präparierten Katalysatoren wurde in Kooperation mit Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. *J. A. C. Broekaert* sowie des *Instituts für Umweltforschung (INFU)* an der Universität Dortmund bestimmt. Das Themengebiet der Photokatalysatormaterialien wurde im Rahmen eines Projektes der *Arbeitsgemeinschaft Solar* des Landes Nordrhein-Westfalen behandelt.

Teil I

Synthese und strukturelle Untersuchungen von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)- sulfidhalogeniden

1 Einleitung

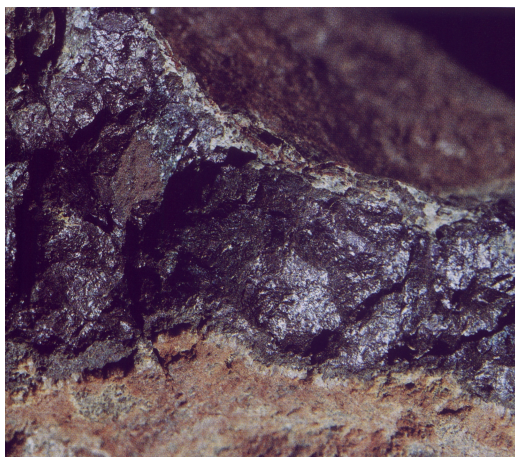
Quecksilber(II)-sulfid ist in Form des Minerals Zinnober bereits seit dem Altertum bekannt. Hinweise über die Verwendung des Erzes als roten Farbstoff gehen bis in die Antike zurück. Während es in Asien schon längere Zeit Verwendung fand, wurde es in Europa wahrscheinlich von den Griechen zum ersten Mal im sechsten Jahrhundert vor Christus eingesetzt. Neben seiner Verwendung als Farbpigment sollte der Genuss von Zinnober vor allem im alten China der Gesundheit und inneren Reinigung dienen. Eine der ältesten urkundlichen Erwähnungen geht auf *Theophrast* zurück, der erstmals von *natürlichem und künstlichem Zinnober* berichtete [2]. Die für die Verwendung von Zinnober benötigten Substanzmengen wurden bis ins Mittelalter durch den Abbau und die Aufreinigung des natürlichen Minerals gedeckt (vgl. Abbildung 1.1(a)). Die künstliche Herstellung von Zinnober war erst ab dem 13. Jahrhundert durch die Arbeiten von *Albertus Magnus* möglich. Der Name Zinnober geht auf die griechische Bezeichnung *κιννάβαρι* (*kinnábari*) für *Drachenblut* zurück. Gemeint ist hierbei der rote Pflanzensaft des Drachenbaumes. Eine andere gebräuchliche Bezeichnung für Zinnober ist der Name *Vermilon*, der sich vom lateinischen Namen *vermes* für die Kermesinsekten ableitet, aus denen sich ebenfalls ein roter Farbstoff gewinnen ließ.

Die zweite Modifikation des Quecksilber(II)-sulfids, das Metacinnabarit, wurde erst sehr viel später genaueren Untersuchungen unterworfen. So beschrieb erst *Turquet de Mayerne* am Anfang des 17. Jahrhunderts die Darstellung von Metacinnabarit durch Zusammenreiben von warmem Quecksilber mit flüssigem Schwefel [2]. Die im Folgenden auch oft mit der Bezeichnung *Quecksilbermohr* belegte Substanz wurde in der späteren Literatur wesentlich seltener beschrieben als die rote Modifikation des Quecksilber(II)-sulfids. Natürlich vorkommendes Metacinnabarit liegt anders als Zinnober meist nur in Form kleiner Kristalle in sehr geringen Mengen vor. Eine Fotografie eines solchen Kristallverbandes zeigt Abbildung 1.1(b). Im Gegensatz zu den natürlichen Zinnobervorkommen wurden die Metacinnabarit-Lagerstätten in der Vergangenheit jedoch kaum abgebaut.

Sowohl Zinnober als auch Metacinnabarit besitzen unter Normalbedingungen nur eine sehr geringe Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln. So beträgt das Löslichkeitsprodukt von Zinnober $L_p=7\cdot 10^{-53} \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$, das des Metacinnabarits besitzt einen Wert von $L_p=3\cdot 10^{-52} \text{ mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$ [3]. Bereits diese Zahlenwerte geben einen Hinweis auf die hohe Affinität von Hg(II) zu Schwefel. Beispiels-



(a) Zinnoberkristalle auf Quarz.



(b) Metacinnabaritkristalle.

Abbildung 1.1: Quecksilber(II)-sulfidmineralien.

weise lässt sich wasserunlösliches HgO mit H_2S zu HgS umsetzen. Auch gelingt die Reaktion von HgO mit Mercaptanen RSH zu sogenannten Quecksilber(II)-mercaptiden¹ der Summenformel $\text{Hg}(\text{SR})_2$.

Zur Polymorphie von Quecksilber(II)-sulfid existieren in der Literatur verschiedene, zum Teil widersprüchliche Untersuchungen. Als Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen ineinander wurde von *J. Rinse* durch Dampfdruckmessungen eine Temperatur von 386 ± 2 °C ermittelt [4]. Dieser Wert konnte durch weitere thermoanalytische Untersuchungen im Folgenden bestätigt werden. Unterhalb des Phasenumwandlungspunkts ist die rote Modifikation des HgS stabil, oberhalb davon ist Metacinnabarit thermodynamisch begünstigt. Schon unterhalb der Umwandlungstemperatur zeigt Quecksilber(II)-sulfid eine starke Tendenz zur Sublimation [5], wobei der Dampf bei mindestens 530 °C vollständig dissoziiert zu sein scheint [4]. Je nach Präparation und eventuellen Verunreinigungen konnten für Quecksilber(II)-sulfid außerdem verschiedene Zersetzungstemperaturen im Bereich zwischen 220 °C [6] und 310 °C [7] ermittelt werden. Im Rahmen anderer Untersuchungen wurde weiterhin über eine bis dahin unbekannte Hochtemperaturphase von Quecksilber(II)-sulfid, das sogenannte *Hypocinnabarit*, berichtet [8]. Hierbei soll es sich um eine ab 470 °C stabile Phase mit geringem Quecksilberunterschuss handeln, die jedoch in späteren Untersuchungen nicht näher charakterisiert wurde.

Zum besseren Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit angeführten Kristallstrukturbeschreibungen sollen an dieser Stelle die Strukturen der beiden Modi-

¹ Der Name Mercaptan geht auf *W. C. Zeise*, den Entdecker dieser Reaktion, zurück und leitet sich von *mercurium captans* (lat. Quecksilber einfangend) ab.

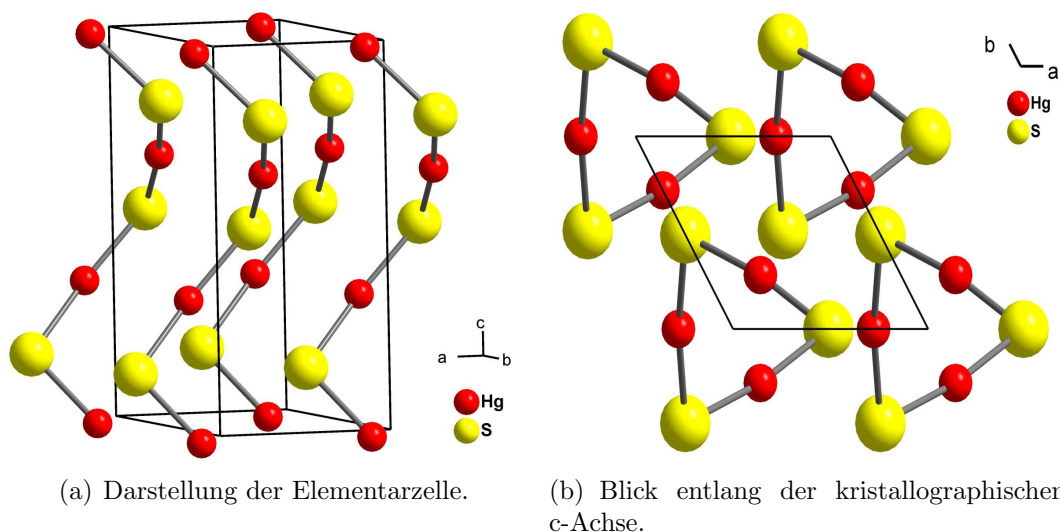


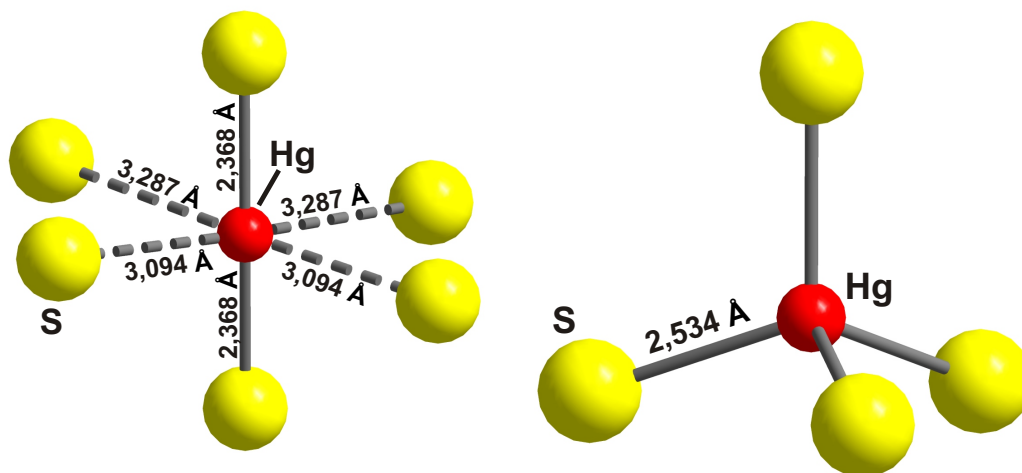
Abbildung 1.2: Kristallstruktur von α -HgS (Zinnober).

fikationen des Quecksilber(II)-sulfids kurz vorgestellt werden.

Zinnober (α -HgS) kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P3_221$ (Nr. 154) mit den Elementarzellenparametern $a=b=4,145(2)$ Å, $c=9,496(2)$ Å und drei Formeleinheiten pro Elementarzelle [9]. Als Hauptbaueinheit enthält Zinnober Quecksilber-Schwefel-Schraubenketten von dreizähliger Symmetrie, die parallel entlang der kristallographischen c-Achse angeordnet sind. Eine Übersicht dieser Kettenstruktur zeigt Abbildung 1.2. Die Quecksilber-Schwefel-Bindungslänge innerhalb dieser Ketten beträgt 2,37 Å. Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch vier weitere Schwefelatome im Abstand von 3,09 Å und 3,29 Å zu einem verzerrten Oktaeder vervollständigt. Eine Darstellung dieser Koordinationssphäre ist in Abbildung 1.3(a) gezeigt. Für die Schwefelatome in Zinnober ergibt sich entsprechend eine $[2+2+2]$ -Koordination mit sechs Quecksilberatomen.

Metacinnabarit (β -HgS) kristallisiert kubisch flächenzentriert im Zinkblende-Strukturtyp (Raumgruppentyp $F\bar{4}3m$ (Nr. 216)) mit dem Elementarzellenparameter $a=5,872(1)$ Å und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [10]. Eine Darstellung der Elementarzelle ist in Abbildung 1.4 gezeigt. Die Schwefelatome bilden in dieser Kristallstruktur das Motiv einer kubisch-dichtesten Kugelpackung, in der die Quecksilberatome die Hälfte aller Tetraederlücken besetzen. Für die Quecksilberatome ergibt sich damit die in Abbildung 1.3(b) dargestellte tetraedrische Koordination mit vier gleichen Quecksilber-Schwefel-Kontakten in einem Abstand von 2,54 Å. Die Schwefelatome sind entsprechend von vier Quecksilberatomen ebenfalls tetraedrisch umgeben.

Anhand dieser beiden Verbindungen lassen sich die in Quecksilber-Schwefel-



(a) Koordinationssphäre der Quecksilberatome in α -HgS (Zinnober).

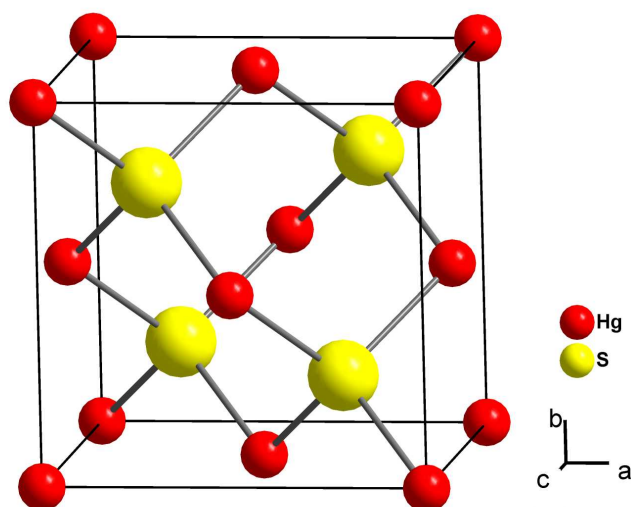
(b) Koordinationssphäre der Quecksilberatome in β -HgS (Metacinnabarit).

Abbildung 1.3: Quecksilberkoordination in α - und β -HgS.

Verbindungen am häufigsten beobachteten HgS-Baueinheiten erkennen. Am weitesten verbreitet ist hierbei die lineare oder verzerrt lineare Koordination des Quecksilberatoms mit zwei Schwefelatomen. Diese Schwefel-Quecksilber-Schwefel-Hanteln können hierbei sowohl isoliert in der Kristallstruktur vorliegen als auch über gemeinsame Schwefelatome miteinander verbunden werden. Durch diese Verknüpfungen ergeben sich unterschiedlich gewinkelte HgS-Ketten oder Ringe. Die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms wird dabei meist durch vier weiter entfernte Atome zu einem verzerrten Oktaeder vervollständigt. Isolierte lineare $[\text{HgS}_2]^{2-}$ -Anionen treten beispielsweise in der Kristallstruktur von M_2HgS_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) [11] auf. Unterschiedliche Verknüpfungsmuster dieser Baueinheiten finden sich unter anderem in $\text{Hg}_2\text{SnS}_2\text{Br}_2$ [12, 13] in Form von gewinkelten Ketten, in $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ [14] als würfelförmige Baueinheiten oder in $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ [15] als verzweigte Netzwerke. Eine ungewöhnliche Verknüpfung zu Schichten aus gewellten Sechsringen kann in $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SiF}_6$ [16] beobachtet werden. Weniger häufig als die lineare Koordination der Quecksilberatome finden sich Umgebungen in Form idealer oder verzerrter Tetraeder, wie sie auch in Metacinnabarit ausgebildet werden. Beispielverbindungen für diese Koordinationsform sind unter anderem K_6HgS_4 [17] und M_2HgS_4 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) [18].

Die Kristallstrukturen der bisher bekannten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide lassen sich jeweils formal in zwei Teilstrukturen unterteilen. Hierbei besteht das eine Gitter aus den Quecksilber-Schwefel-Baueinheiten, die aufgrund ihres meist linearen oder kettenförmigen Aufbaus Netzwerke mit Ka-

Abbildung 1.4:
Kristallstruktur von β -HgS
(Metacinnabarit).



nalstrukturen in alle drei Raumrichtungen generieren können. Diese Kanäle werden durch die Baugruppen des zweiten Teilgitters gefüllt, das aus den Münzmetall(I)- und Halogenatomen besteht. Durch die Anordnung der Münzmetallionen in diesen Kanalstrukturen sollte eine verbesserte Beweglichkeit der Ionen innerhalb des Kristallverbandes und damit eine erhöhte Ionenleitung ermöglicht werden. Leider stellte sich schon im Rahmen der vorangehenden Diplomarbeit heraus, dass die Synthese phasenreiner Präparate dieser Substanzklassen oft problematisch war und die untersuchten Proben nur Leitfähigkeiten im Größenordnungsbereich schlechter Ionenleiter aufwiesen [1]. Für die weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Dissertation wurde deshalb verstärkt ein besseres Verständnis der in quaternären Quecksilbersulfidhalogeniden auftretenden Strukturfragmente angestrebt. Hierzu waren neben vergleichenden Analysen der beobachteten Teilstrukturen in bekannten und neuen Verbindungen dieser Substanzklasse auch eine genauere Betrachtung des sterischen Anspruchs freier Elektronenpaare notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass eine Vielzahl von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden strukturelle Gemeinsamkeiten speziell für die Anordnung der Anionen aufweisen. In den meisten dieser Verbindungen bilden die Anionen innerhalb der Kristallstruktur das Motiv einer verzerrt hexagonal dichtesten Kugelpackung, in der die Kationen einen Teil der Tetraeder- oder Oktaederlücken besetzen. Durch den Aufbau der hexagonalen Schichten aus mindestens zwei verschiedenen Ionensorten ergeben sich hierbei vielfältige Anordnungsmuster. Einige dieser möglichen Anionenarrangements für äquimolare Mengen zweier Ionensorten sind in Abbildung 1.5 dargestellt. Die verschiedenen Ionensorten sind dabei schematisch durch schwarze und weiße Kreise symbolisiert. Im oberen Teil des Bildes sind die aus unterschiedlich gewinkelten Ketten aufgebauten Anionenarrangements gezeigt. Die gewählte Bezeichnung

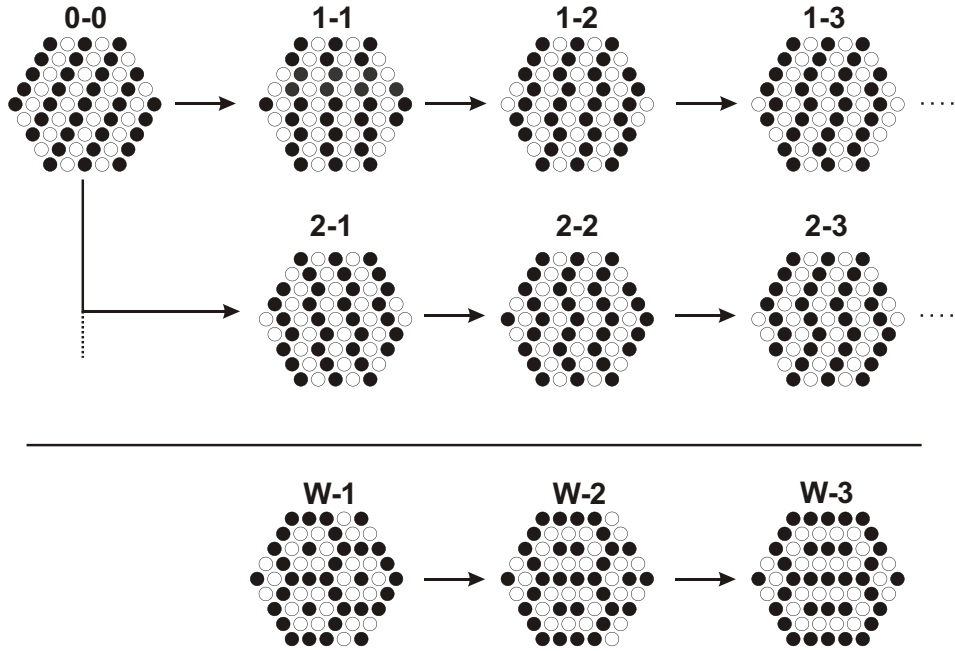


Abbildung 1.5: Auswahl möglicher Besetzungsmuster von hexagonalen Schichten mit zwei verschiedenen Ionensorten im Verhältnis 1:1.

kennzeichnet die jeweilige Anzahl von Ionenkontakten innerhalb dieser Ketten nach einer einer Links- oder Rechtsbiegung. Es zeigt sich, dass ausgehend von einer Anordnung der Ionensorten in geraden Linien (0-0) eine Vielzahl von Besetzungsmustern mit unterschiedlich gewinkelten Zickzackmustern denkbar sind. Hierbei ist zu beachten, dass die Muster 1-2 und 2-1 durch eine Spiegelung der Ebene ineinander überführbar sind und somit nur eine Besetzungsvariante repräsentieren. Entsprechendes gilt auch für alle höheren Muster X-Y und Y-X. Neben der Anordnung der unterschiedlichen Ionensorten in Form von Reihen bzw. Ketten sind für ein Mengenverhältnis von 1:1 auch die im unteren Teil von Abbildung 1.5 dargestellten wabenartigen Besetzungsmuster denkbar. Eine entsprechend strukturierte Übersicht der Besetzungsmuster der hexagonalen Schichten mit zwei verschiedenen Ionensorten im Verhältnis 2:1 (bzw. 1:2) ist in Abbildung 1.6 gezeigt. Hier lassen sich ebenfalls die Ionenanordnungen in ketten- und wabenartige Muster unterscheiden, wobei sich entsprechend der geänderten Zusammensetzung andere Konfigurationen ergeben als bei einem Verhältnis von 1:1.

Zusätzlich zu den Kristallstrukturvariationen durch die unterschiedliche Ionenanordnung innerhalb der hexagonalen Schichten ermöglichen im realen Kristallgitter unterschiedliche Besetzungen der Lücken mit Kationen oder Verzerrungen innerhalb der Stapelung der hexagonalen Schichten eine Vielzahl weiterer Vari-

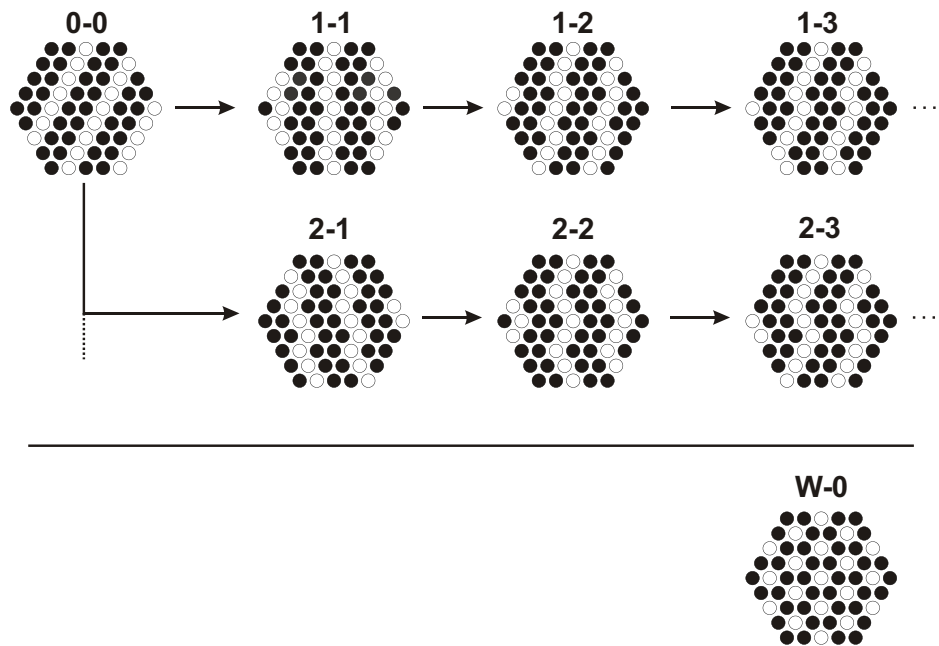


Abbildung 1.6: Auswahl möglicher Besetzungsmuster von hexagonalen Schichten mit zwei verschiedenen Ionensorten im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2.

anten der Struktur. Trotzdem erlaubt der Vergleich der hexagonalen Schichten eine einfache und sichere Unterteilung der beobachteten Kristallstrukturen der meisten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide.

2 Grundlagen

2.1 Apparative und theoretische Grundlagen

2.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie stellt eine der in dieser Arbeit zur Phasenanalyse verwendeten Standardmethoden dar. Eine weitergehende Auswertung von Röntgenpulverdaten ermöglicht in vielen Fällen außerdem die Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur der untersuchten Substanz.

Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt in der Größenordnung der interatomaren Abstände in chemischen Verbindungen, was eine Beugung der Strahlung an der Elektronenhülle der Atome ermöglicht. Die Bedingung für die Beobachtbarkeit gebeugter Röntgenstrahlung stellt die *Bragg'sche* Reflexionsgleichung dar:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Hierbei ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel. Diese Gleichung gilt sowohl für Beugungsexperimente an Einkristallen als auch an Pulverpräparaten. Für weitergehende Details zur Messmethode sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [19, 20].

Aufgrund schneller und einfacher Durchführbarkeit bietet die Röntgenpulverdiffraktometrie eine gute Überprüfungsmöglichkeit hinsichtlich eines erfolgten Reaktionsumsatzes oder röntgenographischer Phasenreinheit. Die in dieser Arbeit verwendeten Pulverdiffraktogramme sind mit den Pulverdiffraktometern *PW1050* (*Philips*) angefertigt worden. Das Gerät arbeitet mit *Bragg-Brentano*-Geometrie im θ - 2θ -Modus. Bei der Messsoftware handelte es sich um das *ADM*-Programmpaket (*Wassermann-Software*) [21].

Die verwendeten Flachpräparateträger aus Plexiglas besitzen im Abtastbereich des Röntgenstrahls eine Vertiefung, in die die Probensubstanz eingebracht und mittels eines Objektträgers glattgestrichen wird. Bei kleinen Substanzmengen oder zu Verringerung von Textureffekten ist es möglich, die Rückseite des Probenträgers sehr dünn mit Vaseline zu bestreichen und die Probensubstanz aufzupudern. Bei sehr geringen Probenmengen kann zur weiteren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ein Silicium-Einkristall-Probenträger verwendet werden.

Standardmäßig werden Messungen im 2θ -Bereich von $7-60^\circ$ durchgeführt. Dieser Winkelbereich wird schrittweise mit einem Intervall von $0,05^\circ$ abgetastet, wobei die Messzeit 3 s pro Schritt beträgt. Für genauere Untersuchungen wird die Schrittweite auf $0,02^\circ$ beziehungsweise $0,01^\circ$ reduziert. Eine Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses ist durch eine Verlängerung der Messzeit pro Schritt möglich.

Zur Auswertung der gesammelten Messdaten wurden verschiedene Programme eingesetzt. Für die Analyse der röntgenographischen Phasenreinheit konnten die gemessenen Diffraktogramme mit aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammen verglichen werden. Die Berechnung der Diffraktogramme erfolgte hierbei mit dem Programm *Lazy-Pulverix* [22]. Die kristallographischen Daten der entsprechenden Verbindungen waren in der Datenbank *ICSD* [23] zugänglich. Weitere Vergleichsdaten lieferte die Datenbank *JCPDS* [24], in der in der Literatur beschriebene Pulveruntersuchungen verzeichnet sind. Die Ermittlung der Elementarzellenparameter wurde mit den Programmen *ITO* [25] sowie *Treor90* [26] durchgeführt. Zur genaueren Analyse der Röntgenpulverdaten hinsichtlich der Reflexlagen und Reflexprofile stand die Software *WinPLOTR* [27] zur Verfügung.

2.1.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen

Die in dieser Arbeit aufgeführten Einkristallstrukturuntersuchungen wurden unter Verwendung von κ -CCD Vierkreis-Diffraktometern (*Nonius*) durchgeführt. Das Diffraktometer besitzt Kappa-Geometrie, die Erfassung der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgt mit Hilfe eines Flächenzählers. Die gebeugten Röntgenstrahlen treffen hierzu durch ein Beryllium-Fenster auf eine phosphorizierende Schicht aus Terbium-dotiertem $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Hier werden die Röntgenquanten in Lichtquanten umgewandelt. Das so erzeugte Bild wird über Glasfaserbündel zum CCD-Chip geleitet. Der Chip befindet sich in einer evakuierten Messzelle und wird durch ein Peltier-Element gekühlt. Die elektrischen Signale werden erfasst, verstärkt und digitalisiert. Die Weiterverarbeitung der Daten erfolgt danach computerunterstützt. Die Details der einzelnen Einkristalluntersuchungen sind ab Kapitel 3 bei den entsprechenden Verbindungen angegeben.

2.1.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) bietet eine gute und schnelle Möglichkeit, auch kleinste Probenmengen qualitativ und halbquantitativ zu charakterisieren. Dies ist besonders für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden von Vorteil, da sowohl bei solvothermalen Umsetzungen als auch bei Festkörperreaktionen oft uneinheitliche Produkte aus

grob- und mikrokristallinem Material gebildet werden. Eine nasschemische Analyse einzelner Fraktionen dieser Präparate ist aufgrund der zu geringen Probenmenge meist nicht durchführbar.

Die während dieser Arbeit angefertigten Röntgenfluoreszenzanalysen wurden am Rasterelektronenmikroskop *Stereoscan 360* (*Cambridge Instruments*) mit angeschlossenem energiedispersivem Analysesystem *Link/AN 10000* durchgeführt. Für die Analyse wird die Substanz mit einem elektrisch leitenden Spezialkleber auf einem Aluminiumträger befestigt. Dieser wird in der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops befestigt, die daraufhin evakuiert wird. Die Oberfläche der Probe wird mit dem Elektronenstrahl in einem vorgegebenen Bereich abgetastet oder gezielt in einem gewählten Punkt angeregt. Die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung fällt auf einen gekühlten Si(Li)-Detektor, der als Ausgangssignal Pulse verschiedener Spannungen erzeugt. Die Spannungen entsprechen hierbei den verschiedenen Wellenlängen und werden mit einem Vielkanalanalysator detektiert [28]. Die Auswertung des Spektrums liefert Hinweise auf die Zusammensetzung der Probe im analysierten Bildausschnitt. Hierbei lassen sich jedoch nur Elemente mit Ordnungszahlen größer 11 (Natrium) nachweisen.

Probleme treten weiterhin auf, wenn die Linien verschiedener Elemente im Spektrum zu dicht nebeneinander liegen, da dies eine fehlerfreie Integration der Signale erschwert und somit die ermittelten Stoffmengenanteile der einzelnen Elemente verfälscht. Dieser Fall tritt bei den hier behandelten Verbindungen durch Überlagerung der K-Linie des Schwefels mit der M-Linie des Quecksilbers ein.

Für weitere Informationen zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [29, 30].

2.1.4 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Die Differenzthermoanalyse und die Thermogravimetrie sind Analyseverfahren aus dem Bereich der thermoanalytischen Methoden. Hierbei wird eine spezifische Materialeigenschaft in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet.

Bei der Thermogravimetrie (TG) zeichnet man die Masse einer Probe als Funktion der Temperatur auf. Diese Messungen werden meist zeitgleich mit Differenzthermoanalysen durchgeführt und liefern Aussagen über Zersetzungspunkte oder den Verlust von Kristallwasser. Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) zeichnet man die Temperatur einer Probensubstanz während eines definierten Temperaturprogramms auf. Der Vergleich mit einer demselben Temperaturprogramm unterworfenen Referenzsubstanz liefert Aussagen über Phasenumwandlungs- oder Zersetzungstemperaturen. Weiterhin lassen sich qualitative Aussagen über die Exothermie oder Endothermie der Umwandlungen machen. Eine quantitative Aussage ist jedoch nur in Spezialfällen möglich. Die hier behandelten Probensubstanzen enthielten in der Regel Quecksilberhalogenverbindungen.

Um eine möglichst hohe chemische Inertheit des Tiegelmaterials zu gewährleisten, wurden die DTA-Messungen in selbstgefertigten Quarzglas-Tiegeln durchgeführt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Messanordnungen angefertigt. Im Bereich der Universität Dortmund stand ein *Thermoanalyzer TA1 (Mettler)* mit einer angeschlossenen rechnergestützten Auswerteeinheit zur Verfügung. Als Mess- und Auswertungssoftware kam *DASY-Lab* [31] zum Einsatz. Bei den am *Max-Planck-Institut für die Chemische Physik fester Stoffe* in Dresden von Herrn Dr. R. Niewa durchgeführten Analysen wurde eine *STA 409C-Anlage (Netzsch)* eingesetzt.

Eine Untersuchung der Präparate mittels dynamischer Differentialkalorimetrie (*Differential scanning calorimetry*, DSC) konnte aufgrund von Reaktionen zwischen Probe und vorhandenem Tiegelmaterial nicht durchgeführt werden.

Weiterführende Literatur zu den genannten Verfahren findet sich in [32–34].

2.1.5 Schwingungsspektroskopische Messungen

Zur weiteren Charakterisierung der im Bereich der quaternären Quecksilbersulfidhalogenide synthetisierten Verbindungen wurden an röntgenographisch phasenreinen Präparaten schwingungsspektroskopische Messungen durchgeführt.

Als sich ergänzende Methoden wurden die FT-IR-Spektroskopie und die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Die IR-Spektroskopie erfasst hierbei Schwingungen mit einer Änderung des Dipolmoments, während Schwingungen mit einer Änderung der Polarisierbarkeit Raman-aktiv sind. Für weitere theoretische Grundlagen zu den genannten Spektroskopiemethoden sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen [29, 35, 36].

Für die Raman-Untersuchungen wurde die gemörserte Probensubstanz in Glasröhrchen ($\varnothing_{\text{innen}} = 0,6 \text{ mm}$) eingefüllt. Die Messungen wurden mit einem Spektrometer *F64000 (ISA/Jobin-Yvon)* unter Verwendung eines Argon-Lasers *Stablite 2017 (Spectraphysics)* durchgeführt. Der Messbereich betrug 20 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} . Die Erregerwellenlänge ist bei den entsprechenden Messungen gesondert aufgeführt.

Die FT-IR-Spektroskopie wurde mit einem Spektrometer *IFS113V (Bruker)* durchgeführt. Die Probensubstanzen wurden zu diesem Zweck vor der Messung fein gemörsert, mit Polyethylen verrieben und zu einem Pressling mit 13 mm Durchmesser gepresst. Die Messungen erfolgten in einem Wellenzahlbereich von 50 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} .

2.1.6 Dichtebestimmungen

Zum Vergleich mit den aus Kristallstrukturdaten berechneten Dichte wurden experimentelle Dichtebestimmungen mittels eines *Accu Pyc 1330 (Micromeritics)*

durchgeführt. Die zu untersuchende Substanz wurde hierzu in die Probenkammer eingefüllt und das verdrängte Volumen der Heliumatmosphäre gemessen.

2.1.7 ELF-Rechnungen

Zum besseren Verständnis der hier beschriebenen Kristallstrukturen ist eine Betrachtung der Elektronenverteilung unumgänglich. Hierbei ist der sterische Anspruch vorhandener freier Elektronenpaare für auftretende Verzerrungen genauso in die Betrachtungen mit einzubeziehen wie die Elektronenpaarbindungen eventuell kovalent gebundener Atome. Eine gute Möglichkeit zur Verdeutlichung solcher Zusammenhänge liefert die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Die ELF wurde von *A. D. Becke* und *K. E. Edgecombe* im Jahre 1990 aus der Hartree-Fock-Paardichte für Elektronen gleichen Spins abgeleitet [37]. Die Elektronenlokalisierungsfunktion prüft hierbei, ob sich in der Nähe eines Elektronenpaars (beispielsweise im Bereich einer Kugel mit definiertem Radius R) ein anderes befindet. Da jedes Elektronenpaar aus zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besteht, kann die so ermittelte Paarwahrscheinlichkeit zweier Elektronenpaare mit der Wahrscheinlichkeit von zwei Elektronen gleichen Spins in Zusammenhang gebracht werden. Für die Elektronenlokalisierungsfunktion wird demnach die Wahrscheinlichkeit betrachtet, ein Elektron innerhalb einer Kugel mit einem Radius R zu finden, in deren Mitte sich ein anderes Elektron mit gleichem Spin befindet. Die mathematische Definition der ELF lautet [38]:

$$ELF(x, y, z) = \frac{1}{1 + \left[\frac{D(x, y, z)}{D_h(x, y, z)} \right]^2} \quad (2.2)$$

In der Hartree-Fock-Näherung für abgeschlossene Schalen erhält man in atomaren Einheiten:

$$\frac{D}{D_h} = 0,3483 \cdot \varrho^{-\frac{5}{3}} \left[\sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \varrho|^2}{\varrho} \right] \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet $D(x, y, z)$ den Koeffizienten des ersten nicht verschwindenden Glieds der Taylorreihenentwicklung der sphärisch gemittelten Hartree-Fock-Paardichte um den Ort (x, y, z) . D_h ist der Wert von D für ein homogenes Elektronengas der Dichte $\varrho = \varrho(x, y, z)$. Das homogene Elektronengas dient hierbei als Modellsystem für eine im gesamten Raum konstante Elektronendichte. Die Elektronenlokalisierungsfunktion ist im Bereich $0 \leq ELF \leq 1$ definiert und nimmt in diesem Fall den Wert 0,5 an. Dort wo die Werte der ELF groß sind befinden sich demnach lokalisierte gepaarte Elektronen. Diese Bereiche werden den Schalen, den Bindungen und den freien Elektronenpaaren zugeordnet. Für weitere Details zur Elektronenlokalisierungsfunktion sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen [39, 40].

Für die optische Darstellung der ELF haben sich drei unterschiedliche Formen bewährt. Die erste Darstellungsart zeigt eine zweidimensionale Darstellung der ELF in einer ausgewählten Ebene, wobei die Punktdichte ein Maß für die Elektronendichte ist und die Farbe den Wert der ELF symbolisiert. In dieser Arbeit wurde die dreidimensionale Art der Darstellung bevorzugt, in der die Flächen innerhalb der Kristallstruktur dargestellt werden, auf denen die Elektronenlokalisierungsfunktion einen vorgegebenen konstanten Wert hat. Eine dritte Möglichkeit der Darstellung erzeugt Isoflächen gleicher Elektronendichte, auf denen die Werte der ELF nach dem schon in der zweidimensionalen Darstellung verwendeten Farbschema dargestellt werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion erfolgten unter Verwendung des Programmpakets *TB-LMTO-ASA* (*tight-binding linear muffin-tin-orbital in the atomic sphere approximation* [41]). Die optische Aufbereitung der erhaltenen Daten wurde mit dem auf dem *IBM Data Explorer* basierenden *OpenDX Visualization Data Explorer* [42] durchgeführt.

2.1.8 Gitterenergie und das MAPLE-Konzept

Gitterenergieberechnungen stellen ein wertvolles Hilfsmittel zur Einordnung einer Kristallstruktur hinsichtlich ihrer Stabilität dar. Die Berechnung ist dabei unter Anwendung bekannter thermodynamischer Größen mittels eines *Born-Haber*-Kreisprozesses durchführbar. Einen alternativen Weg zur Bestimmung der Gitterenergie einer Verbindung stellt der thermodynamische Ansatz dar. Eine Möglichkeit hierfür bieten gitterenergetische Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept (*Madelung part of lattice energy*) nach *R. Hoppe* [43–45]. Die Gitterenergie einer Verbindung kann theoretisch aus drei Anteilen berechnet werden:

$$U_G = \frac{MF \cdot f(z_i) \cdot N_L \cdot e^2}{r_{KA}} + E_{nB} + E_{Korr} \quad (2.4)$$

Der Energiebeitrag E_{nb} beschreibt hierbei die *Born*'sche Abstoßung der Ionen. E_{Korr} bezeichnet zusätzliche bindende Wechselwirkungen wie kovalente Anteile und Polarisationsanteile aus Ion-Dipol und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Für überwiegend ionogen aufgebaute Verbindungen kann vereinfachend angenommen werden, dass diese Werte beim Vergleich verwandter Kristallstrukturen und Verbindungen kaum Unterschiede aufweisen und somit zu vernachlässigen sind. Die Größe der Gitterenergie wird in solchen Fällen hauptsächlich vom ersten Term der Gleichung, dem als Coulomb- oder Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE-Wert) bezeichneten Anteil beeinflusst. Dieser Term beinhaltet neben dem Madelungfaktor MF , der *Loschmidt*'schen Zahl N_L , der Elementarladung e und dem kürzesten Kationen-Anionen-Abstand r_{KA} auch eine Funktion der Ionenladung $f(z_i)$, die bei komplizierten Strukturen mit in den Madelungfaktor

einbezogen wird. Der Madelungfaktor MF einer Verbindung ergibt sich additiv aus den partiellen Madelungfaktoren PMF der einzelnen Ionensorten. Unter Berücksichtigung der Kationen-Anionenabstände lässt sich mit Hilfe der partiellen Madelungfaktoren der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) der jeweiligen Ionensorte bestimmen. Um eine bessere Vergleichbarkeit der MAPLE-Werte für unterschiedliche Strukturen und Ionenladungen zu gewährleisten, ist eine Normierung der Größen auf die Einheitsladung bzw. Einheitsladung und Einheitsentfernung notwendig. Dies erfolgt durch die Einführung der Werte *MAPLE und 1MAPLE mit:

$$^*MAPLE = \frac{MAPLE}{z_i^2} \quad (2.5)$$

$$^1MAPLE = \frac{MAPLE}{z_i^2} \cdot r_{KA} \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet z_i die Ladungsstufe des betrachteten Teilchens und r_{KA} den kürzesten Kationen-Anionen-Abstand. Im Idealfall sollte jedes Ion unter Berücksichtigung seiner Ladung den gleichen Beitrag zum Madelunganteil der Gitterenergie beitragen. Da die MAPLE-Werte jedoch eine Funktion der Abstände der nächsten Nachbarn und der Ladung sind, gilt dies streng genommen nur für einfach aufgebaute Verbindungen. Bei komplexeren Kristallstrukturen, in denen die Nachbarschaft der einzelnen Atome sehr unterschiedlich sein kann, sollten Ionen gleicher Sorte sehr ähnliche Beiträge zum Madelunganteil der Gitterenergie beisteuern.

Die in dieser Arbeit durchgeführten gitterenergetischen Betrachtungen wurden unter Verwendung des Computerprogramms *MAPLE* von R. Hübenthal und R. Hoppe angefertigt [46].

2.2 Präparative Grundlagen

2.2.1 Solvothermalsynthese

Gerade in der jüngeren Vergangenheit führte der gestiegene Bedarf an Materialien in einkristalliner Form (z. B. für die Halbleiter- oder Schmuckindustrie) zu einer Optimierung klassischer Verfahren zur Kristallzüchtung. Neben Methoden der Kristallbildung aus festen Phasen, Gasphasen oder Schmelzen stellt die Synthese aus Lösungen eine gute Verfahrensvielfalt zur Kristallzüchtung bereit. Der einfachste Weg der Synthese von Einkristallen besteht hierbei in der Kristallisation aus gesättigten oder übersättigten Lösungen. Dies lässt sich oft schon durch einfaches Verdampfen des Lösungsmittels erreichen. Für Substanzen, die bei Normalbedingungen nur sehr schlecht löslich sind, stößt diese Methode jedoch schnell an ihre Grenzen. Vielseitiger einsetzbar ist die Solvothermalsynthese und

deren Spezialfall, die Hydrothermalsynthese. Da im Rahmen dieser Arbeit nur wässrige Lösungsmittel zum Einsatz kamen, soll im Folgenden näher auf den Teilbereich der Hydrothermalsynthese eingegangen werden. Für Umsetzungen und Kristallisationen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [47–49].

Als Hydrothermalsynthese bezeichnet man hierbei eine heterogene Reaktion in einem wässrigen Lösungsmittel oberhalb von 100 °C und 1 bar [50]. Fälschlicherweise wird oft auch die hydrothermale Kristallzüchtung als Hydrothermalsynthese bezeichnet, obwohl keine chemische Reaktion stattfindet. Die hydrothermale Kristallzüchtung stellt also nur einen Spezialfall der Umkristallisation, in diesem Fall unter hydrothermalen Bedingungen, dar. Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung von Quarzkristallen aus Quarzsand in wässrigen alkalischen Lösungen. Sowohl die Hydrothermalsynthese als auch die hydrothermale Umkristallisation bilden den Ausgangspunkt unzähliger Mineralien und natürlicher Edelsteine. Hierbei ist bemerkenswert, dass auch unter Normalbedingungen nur sehr wenig lösliche Verbindungen, wie z. B. Quecksilber(II)-sulfid (vgl. Kapitel 1) unter hydrothermalen Bedingungen gut kristallisieren [51]. Dies konnte unter anderem bereits 1967 am Beispiel der Hydrothermalsynthese von CuS und CuSe gezeigt werden [52]. Eine Übersicht der solvothermalen Darstellung verschiedener Substanzen wurde wenig später von A. Rabenau und H. Rau zusammengestellt [53].

Die verbesserte Löslichkeit wird durch mehrere Teilaspekte hervorgerufen. Zum Einen wirken sich die höheren Temperaturen oft vorteilhaft auf die gelöste Substanzmenge aus. Wichtiger ist jedoch das mit steigendem Druck und steigender Temperatur höhere Ionenprodukt des Wassers. So liegt der pK_W -Wert bei 1000 °C und 10 kbar bei einem Zahlenwert von 7,85. Bei weiter gesteigertem Druck gibt es Anzeichen für eine vollständige Dissoziation in H_3O^+ - und OH^- -Ionen [54]. Durch die gesteigerte Dissoziation des Lösungsmittels und oftmals durch weiteren Zusatz komplexbildender Substanzen (sog. Mineralisatoren) lassen sich auch schwerlösliche Verbindungen in Lösung bringen. Als Mineralisatoren finden hierbei oftmals Halogenidionen Verwendung, meist in Form der konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren.

Neben der genannten Erhöhung des Dissoziationsgrades führen hydrothermale Bedingungen auch zu einer Steigerung der Molekülbeweglichkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Viskosität. Diese Aspekte tragen wiederum zur Erhöhung der Reaktions- oder Kristallisationsgeschwindigkeit bei.

Bei der praktischen Durchführung der Hydrothermalsynthese, der hydrothermalen Kristallzüchtung oder allgemein der Solvothermalsynthese ist aus sicherheitstechnischen Gründen das Druck-Temperatur-Verhalten des verwendeten Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Speziell die Wahl geeigneter Reaktionsgefäße wird durch den gewählten Druck- und Temperaturbereich bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass der Innendruck des Reaktionsgefäßes vom

jeweiligen Füllungsgrad beeinflusst wird. Eine Übersicht dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei Reaktionstemperaturen bis etwa 190 °C und Drücken bis maximal 80 bar genügen meist Ampullen aus Glas oder Quarzglas, die eine visuelle Kontrolle des Reaktionsverlaufs gestatten. Für höhere Temperaturen bzw. höhere Drücke ist die Verwendung von Autoklaven erforderlich. Hierbei kann der Autoklav selbst als Reaktionsgefäß dienen oder nur als Druckbehälter genutzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Autoklaven wurden im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Jacobs für Reaktionen in Salzschnmelzen entwickelt und halten einem Innendruck von maximal 1,5 kbar stand. Die Bauart dieser Autoklaven ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Beim Einsatz als Druckbehälter wird der Autoklav mit einer Quarzglasampulle und einem geeigneten Gegendruckmittel befüllt und verschlossen. Art und Menge des Gegendruckmittels sind so zu wählen, dass ein Druck im Autoklaven aufgebaut wird, der etwas oberhalb des Innendrucks der Ampulle liegt. Auf diese Weise lässt sich die mechanische Belastung der Quarzglasampulle möglichst gering halten. Als Gegendruckmittel kommen oft niedrigsiedende Alkane oder Trockeneis zum Einsatz. Im Verlauf der hier durchgeführten Untersuchungen wurde destilliertes Wasser verwendet.

2.2.2 Darstellung der verwendeten Edukte

Silber(I)-iodid

Die Darstellung von Silber(I)-iodid erfolgt aufgrund der Lichtempfindlichkeit von Silber(I)-Verbindungen unter Rotlicht als Abwandlung der unter [56] beschriebenen Methode.

3,40 g (0,02 mol) AgNO_3 (p.a., Merck) und etwa 4,36 mL (0,03 mol) HI (57 %, p.a., Fluka) werden in jeweils 30 mL destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösungen werden innerhalb von etwa 15 Minuten unter Rühren in 50 mL heißes dest. Wasser gegeben. Das so gefällte Silber(I)-iodid wird in einer Nutsche gesammelt und dreimal mit je 20 mL heißem dest. Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird jeweils dreimal mit je 20 mL Ethanol und Diethylether gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird bei 130 °C 12 Stunden lang im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Darstellung von Silber(I)-chlorid und Silber(I)-bromid kann auf entsprechende Weise durchgeführt werden.

Quecksilber(II)-thiocyanat

2,63 g (0,01 mol) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (p.a., Merck) werden in 50 mL destilliertem Wasser gelöst und mit 0,5 mL 40 %iger Salpetersäure angesäuert. In einem zweiten

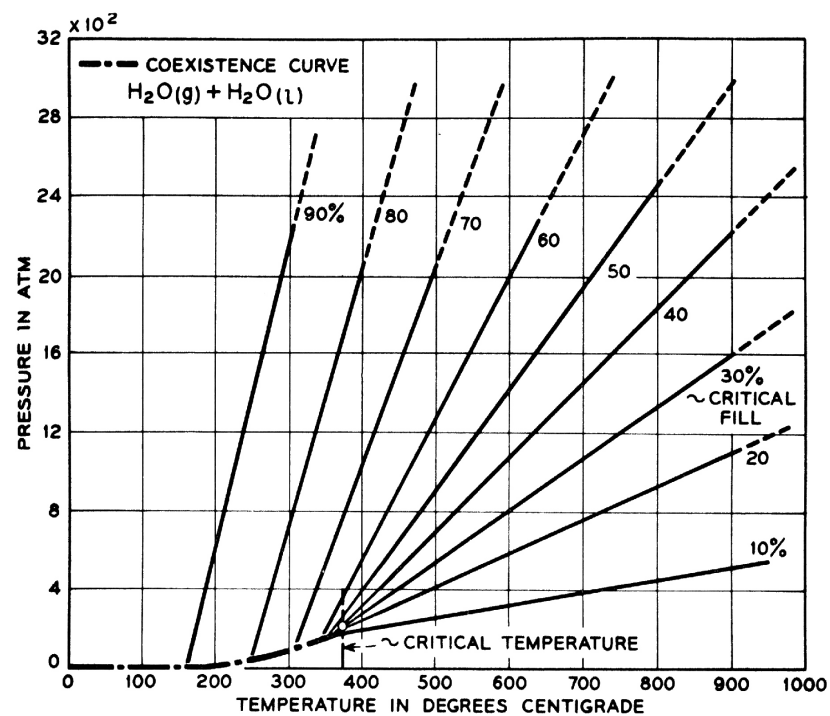
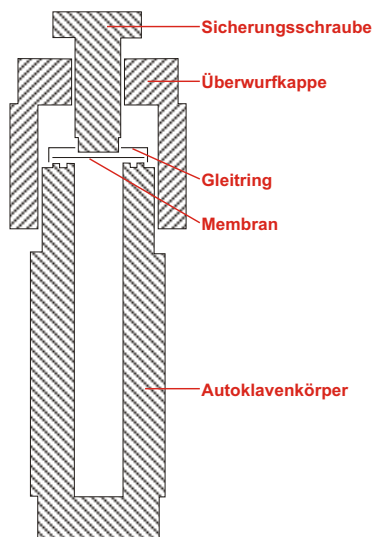


Abbildung 2.1: Druck-Temperatur-Diagramm für Wasser in Abhängigkeit vom Füllungsgrad des Reaktionsgefäßes [55].



(a) Schematische Darstellung.



(b) Fotografie eines Autoklaven mit Quarzglasampulle.

Abbildung 2.2: Aufbau der verwendeten Versuchsaufbauten.

Gefäß werden 1,52 g (0,02 mol) $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ (p.a., Riedel de Haën) in 50 mL gelöst. Diese Lösung wird langsam zu der $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben. Der gebildete weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur abschließenden Reinigung wird das so erhaltene $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ aus Ethanol umkristallisiert [57]. Man erhält röntgenographisch phasenreines Quecksilber(II)-thiocyanat.

Kupfer(I)-sulfid

1,27 g (0,02 mol) Kupferpulver (p.a., Merck) und 0,32 g (0,01 mol) Schwefel (p.a., Alfa Aesar) werden nach inniger Verreibung im Achatmörser in eine Quarzglasampulle ($\varnothing_{\text{innen}} = 6$ mm) gefüllt. Diese wird evakuiert, in der Knallgasbrennerflamme abgeschmolzen und bei 400 °C fünf Tage lang getempert [57]. Die vollständige Umsetzung der Edukte zu Cu_2S wird röntgenpulverdiffraktometrisch überprüft.

3 Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide

3.1 Bisherige Untersuchungen

In der Vergangenheit war das quaternäre System Silber-Quecksilber-Schwefel-Halogen bereits mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Bereits im Jahre 1954 beschrieben *L. Suchow* und *G. R. Pond* erste differenzthermoanalytische Experimente zur Erstellung des Phasendiagramms des quasibinären Systems $\text{Ag}_2\text{S}:\text{HgI}_2$ [58]. Hierbei erhielten sie Hinweise auf eine Verbindung der Zusammensetzung Ag_2HgSI_2 , deren Elementarzellenparameter jedoch mit Hilfe der durchgeführten pulverdiffraktometrischen Messungen nicht bestimmt werden konnten.

In Anlehnung an diese Untersuchungen beschrieben *T. P. Karataeva* und *V. V. Sviridov* im Jahre 1970 die Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{HgSBr}_2$ [59], die jedoch später von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* widerlegt werden konnte [60, 61].

R. Blachnik und *H. A. Dreisbach* gelang in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts ebenfalls die Synthese der Verbindungen AgHgSBr und AgHgSI durch Festkörperreaktionen der entsprechenden Silber(I)-halogenide mit Quecksilber(II)-sulfid. Durch Umsetzung von Silber(I)-iodid mit Quecksilber(II)-selenid war ebenfalls die Synthese der verwandten Verbindung AgHgSeI möglich. An allen erhaltenen Substanzen wurden röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt, eine Indizierung der Daten gelang allerdings nur für die Verbindung AgHgSI . Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit den Elementarzellenparametern $a=7,723(3) \text{ \AA}$, $b=8,470(3) \text{ \AA}$ und $c=7,073(3) \text{ \AA}$. Eine Bestimmung der zugehörigen Kristallstruktur gelang nicht. Die Synthese von Kristallen dieser Verbindung für einkristalldiffraktometrische Messungen war ebenfalls nicht möglich. Der Zersetzungspunkt von AgHgSI wurde von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* mit 593 K bestimmt. Weiterhin konnte im Rahmen dieser Arbeiten gezeigt werden, dass das von *T. P. Karataeva* und *V. V. Sviridov* beschriebene Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ag}_2\text{HgSBr}_2$ lediglich eine Überlagerung der Beugungsbilder von AgHgSBr und AgBr darstellt. Das von *L. Suchow* und *G. R. Pond* beschriebene Ag_2HgSI_2 wurde von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* als metastabile Phase bestätigt.

Im Jahr 1990 beschrieben *R. Blachnik* und *K. Lytze* die Verbindung AgHgSCl , deren Elementarzellenparameter aus röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen erhalten wurden [62]. Die Verbindung kristallisiert hiernach orthorhombisch mit $a=10,24(1)$ Å, $b=12,73(3)$ Å und $c=9,023(5)$ Å. Weiterhin wurden durch differenzthermoanalytische Untersuchungen Hinweise auf die Existenz einer Substanz der Zusammensetzung $\text{AgHg}_2\text{S}_2\text{Cl}$ erhalten.

Im Bereich der Mineralogie existieren drei Vertreter aus dem Bereich der Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide. Im Jahre 1987 beschrieben *E. H. Nickel et al.* erstmals den in Cap Garonne (Frankreich), Broken Hill (Neusüdwaales) und Coppin Pool (Australien) gefundenen Perroudit [63, 64]. Die Zusammensetzung dieses Minerals wird von den Autoren mit $\text{Hg}_{5-x}\text{Ag}_{4+x}\text{S}_{5-x}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})_{4+x}$ angegeben. Die untersuchte Probe kristallisierte orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18) mit $a=17,47(3)$ Å, $b=12,23(2)$ Å und $c=4,29(2)$ Å. *B. Mason*, *W. Mumme* und *H. Sarp* gelang im Jahre 1992 erstmals die Charakterisierung des in Cap Garonne (Frankreich) gefundenen Capgaronnits [65]. Das Mineral kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18) mit den Elementarzellenparametern $a=6,803(8)$ Å, $b=12,87(1)$ Å und $c=4,528(7)$ Å und der idealisierten Zusammensetzung $\text{HgAg}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})\text{S}$. Als jüngsten Vertreter der Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide im Bereich der Mineralogie charakterisieren *H. Sarp*, *J. Sanz-Gysler* und *P. Perroud* im Jahre 1997 das Mineral Iltisit [66]. Das in Cap Garonne (Frankreich) gefundene Mineral der idealisierten Zusammensetzung $\text{HgSAg}(\text{Cl},\text{Br})$ kristallisiert hexagonal mit den Elementarzellenparametern $a=8,234(4)$ Å und $c=19,38(1)$ Å.

Im Zuge der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit wurden die von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* beschriebenen Ergebnisse im Bereich der Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide größtenteils bestätigt [1]. Eine Kristallstrukturlösung gelang für keine der genannten Verbindungen, jedoch war anhand von pulverdiffraktometrischen Aufnahmen die Bestimmung der Elementarzellenparameter für AgHgSBr möglich. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch mit $a=9,464(4)$ Å, $b=9,404(3)$ Å und $c=4,654(4)$ Å. Bei Untersuchungen zur Verbindung AgHgSI wurden erstmals Hinweise auf eine weitere Phase gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung beobachtet.

Im Verlauf dieser Doktorarbeit wurde bekannt, dass Herr *M. Rompel* aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *J. Beck* der Universität Bonn im Rahmen seiner Promotion ebenfalls Untersuchungen im Bereich der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide durchführte. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich die bis dahin erzielten Ergebnisse beider Parteien nur geringfügig überschneiden, sondern vielmehr sehr sinnvoll ergänzten. Die durchgeführten Untersuchungen der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-selenidhalogenide durch *M. Rompel* ermöglichten mit den eigenen Untersuchungen der entsprechenden sulfidischen Verbindungen einen umfassenden Überblick über das Themengebiet der quaternären Quecksilber(II)-chalkogenidhalogenide. Im Bereich der Silberver-

Tabelle 3.1: Übersicht der von *M. Rompel* beschriebenen Verbindungen der Zusammensetzung AgHgYX (Y=S, Se und X=Cl, Br, I).

Verbindung				
Raumgruppentyp	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$
AgHgSCl				
$P2_1/c$ (Nr. 14)	4,5153(4)	6,7727(6)	12,758(2)	92,766(2)
AgHgSeCl				
$P2_1/c$ (Nr. 14)	4,662(2)	6,877(3)	12,975(5)	93,13(3)
AgHgSBr				
$Pmma$ (Nr. 51)	9,648(8)	4,661(4)	9,426(6)	
AgHgSI				
$Pmma$ (Nr. 51)	10,159(2)	4,6477(5)	9,849(2)	
AgHgSeBr				
$Pbam$ (Nr. 55)	13,340(2)	6,9719(7)	4,7437(5)	

bindungen wurde die Substanzklasse der Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidchloride von *M. Rompel* weiter untersucht, während im Rahmen der hier dokumentierten Arbeit stärkeres Augenmerk auf die entsprechenden Iodide gelegt wurde. Die Untersuchungen im Bereich der Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidbromide waren in beiden Arbeitsgruppen annähernd gleich weit fortgeschritten, so dass die Ergebnisse gemeinschaftlich veröffentlicht wurden [67]. Für die Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide stellte *M. Rompel* im Rahmen seiner 2001 abgeschlossenen Dissertation die Kristallstrukturen von AgHgSCl, AgHgSBr und β -AgHgSI vor [68]. Außerdem gelang die Strukturbestimmung der verwandten Verbindungen AgHgSeCl und AgHgSeBr. Die ermittelten Raumgruppentypen und Elementarzellenparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt. In dieser wie auch in allen anderen Tabellen dieser Arbeit beziehen sich die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichung jeweils auf die letzten angegebenen Stellen.

3.2 Die Verbindung α -AgHgSI

3.2.1 Darstellungsmethode

Durch die hydrothermale Umsetzung von Silberiodid mit rotem Quecksilbersulfid ist α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid zugänglich. Zur Synthese der genannten Verbindung wurden 251,1 mg (1,07 mmol) AgI (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) und 248,9 mg (1,07 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermengt und in eine Quarzglasampulle überführt. Das Sub-

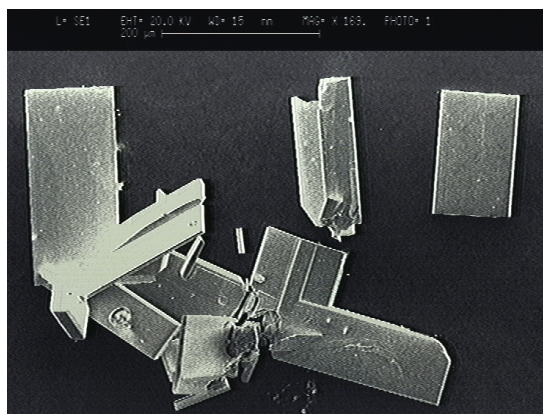


Abbildung 3.1:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mehrerer α -AgHgSI-Kristalle. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 200 μm .

stanzgemenge wurde mit 0,5 mL Iodwasserstoffsäure (7%) überschichtet und die Ampulle nach Evakuieren zugeschmolzen. Der Füllungsgrad der Ampulle betrug ca. 40%. Nach dem Verschließen wurde diese in einen Stahlautoklav eingebracht. Das verbleibende Innenvolumen des Autoklavs wurde zu 40% mit dest. Wasser gefüllt. Daraufhin wurde der Stahlbehälter verschlossen. Die Umsetzung erfolgte bei 300 °C in einem Zeitraum von 20 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte α -AgHgSI in Form von transparenten gelben, teilweise stark verwachsenen Prismen und Plättchen erhalten werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einiger α -AgHgSI-Kristalle zeigt Abbildung 3.1.

Die Darstellung von α -AgHgSI war ebenfalls durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Silberiodid und Quecksilbersulfid auf dem Wege der Feststoffreaktion bei 300 °C möglich. Mit Hilfe dieser Darstellungsmethode konnten jedoch nur mikrokristalline Präparate erhalten werden. Die Synthese erfolgte hierbei auf dem bereits von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* angegebenen Reaktionsweg [61]. Bei der hier erhaltenen Verbindung α -AgHgSI handelt es sich somit um das zuvor von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* synthetisierte und nicht näher charakterisierte AgHgSI. Die Einordnung von α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid in den Literaturzusammenhang erfolgt in Abschnitt 3.2.4 auf Seite 40.

3.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse von α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid wurden ausgewählte Kristalle in Glaskapillaren mit 0,3 mm Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Kristallstruktur erfolgten an der Universität Bonn mit einem κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer. Die Datenreduktion der Reflexintensitäten wurde mit dem Programmpaket *Denzo/Scalepack* [69] durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms *ABSEN* [70]. Die Kristallstruktur konnte mit di-

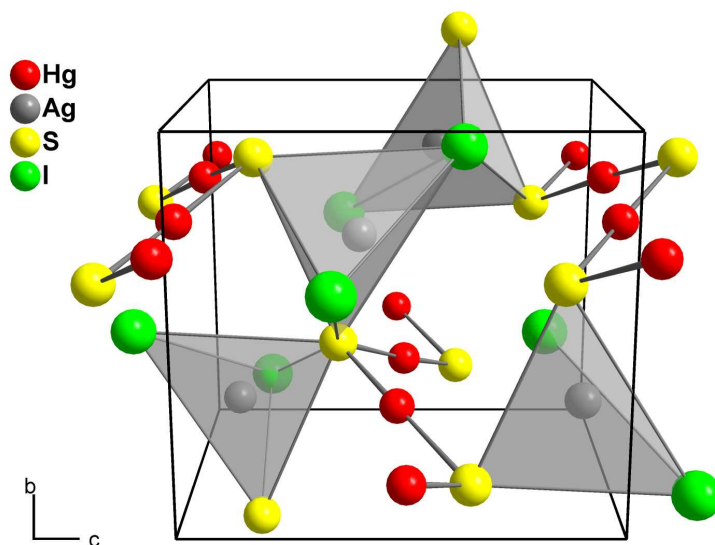


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -AgHgSI mit einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen a-Achse. Die Koordinationssphären der Silberatome sind durch Tetraeder dargestellt.

rekten Methoden [71] bestimmt werden, die Strukturverfeinerung erfolgte basierend auf F^2 mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome [72]. Wegen des hohen linearen Absorptionskoeffizienten wurde der Datensatz einer numerischen Absorptionskorrektur unterworfen. Die Kristallgestalt wurde dazu mit dem Kriterium der besten Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe optimiert [73].

In Tabelle 3.2 sind die kristallographischen Daten von α -AgHgSI sowie Einzelheiten zur Datenerfassung und zur Kristallstrukturbestimmung zusammengefasst. Eine Übersicht über die ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome sowie über die äquivalenten isotropen thermischen Auslenkungsparameter liefert Tabelle 3.3. Tabelle 3.4 zeigt die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter. Die Tabellen 3.5 und 3.6 enthalten eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände und Bindungswinkel in α -AgHgSI.

3.2.3 Diskussion der Kristallstruktur von α -AgHgSI

Die Verbindung α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$ (Nr. 19) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 3.2 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur wiedergegeben. Die Darstellung zeigt einen perspektivischen Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Tabelle 3.2: Kristallographische Daten von α -AgHgSI und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid
Summenformel	AgHgSI
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$P2_1 2_1 2_1$ (Nr. 19)
Elementarzellenparameter	$a = 7,0747(1) \text{ \AA}$ $b = 7,7318(2) \text{ \AA}$ $c = 8,4753(2) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$463,60 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$6,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
gemessene Dichte	$6,67(2) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	gelb
Kristallgestalt	Plättchen
Kristallgröße	$0,2 \times 0,3 \times 0,1 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$44,19 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän- K_{α} ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$)
Messbereich	$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 60,1^\circ$
Reflexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-11 \leq l \leq 11$
Zahl der gemessenenen Reflexe	11069
Zahl der unabhängigen Reflexe	1347
Completeness	95,1%
interner R-Wert	7,85 %
F_{000}	784,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL93</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	39
R-Wert für alle Reflexe	4,26 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe $> 4\sigma$	3,92 % [1249]
wR2	11,12 %
Goodness of Fit GooF	1,098
minimale Restelektronendichte	$-2,84 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
maximale Restelektronendichte	$3,48 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ [d(Ag)=1,19 \AA]

Tabelle 3.3: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in α -AgHgSI mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}
Hg	4a	0,25048(9)	0,23446(8)	0,01110(7)	0,0405(2)
Ag	4a	0,9068(3)	0,1730(2)	0,4015(2)	0,0741(6)
I	4a	0,9949(1)	0,3866(1)	0,64986(9)	0,0315(2)
S	4a	0,9988(5)	0,3587(4)	0,1524(4)	0,0303(6)

 Tabelle 3.4: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in α -AgHgSI entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0,0267(3)	0,0420(3)	0,0527(3)	-0,0008(2)	0,0084(2)	0,0049(2)
Ag	0,116(2)	0,0454(7)	0,0609(9)	-0,0069(7)	-0,0026(9)	-0,0096(9)
I	0,0328(4)	0,0272(4)	0,0343(4)	0,0030(3)	0,0011(3)	0,0010(4)
S	0,028(1)	0,029(1)	0,034(1)	-0,002(1)	0,006(1)	-0,0007(8)

 Tabelle 3.5: Ausgewählte interatomare Abstände in α -AgHgSI.

Atome	Abstand / \AA	Atome	Abstand / \AA
Hg - S	2,351(5)	I - Ag	2,748(2)
Hg - I	3,482(5)	I - Ag	2,982(3)
Hg - Hg	3,5505(6)	I - Hg	3,482(5)
Hg - I	3,635(2)	I - Hg	3,635(2)
Hg - Ag	3,644(2)	I - Hg	3,745(5)
Hg - Ag	3,737(6)	I - S	4,01(3)
Hg - I	3,745(5)	I - S	4,088(3)
Ag - S	2,561(4)	S - Hg	2,351(5)
Ag - S	2,635(4)	S - Ag	2,561(4)
Ag - I	2,748(2)	S - Ag	2,635(4)
Ag - I	2,982(3)	S - I	4,01(3)
Ag - Hg	3,644(2)	S - I	4,088(3)
Ag - Hg	3,737(6)	S - S	4,205(2)

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungswinkel in α -AgHgSI.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S - Hg - S	172,5(2)°	Ag - I - Ag	90,98(5)°
S - Hg - I	84,5(1)°	Hg - I - Hg	58,71(1)°
	88,6(2)°		59,83(2)°
	91,9(1)°		106,16(7)°
	93,85(8)°		106,48(6)°
I - Hg - I	71,42(8)°		136,88(5)°
	72,76(8)°		143,53(5)°
	104,51(6)°		
	111,31(6)°		
Weitere Werte in Abbildung 3.4		Weitere Werte in Abbildung 3.9	
S - Ag - S	108,05(8)°	Hg - S - Hg	98,1(1)°
S - Ag - I	94,7(1)°	Hg - S - Ag	95,7(1)°
	102,1(6)°		96,9(2)°
	103,30(9)°		111,9(2)°
	130,4(1)°		112,4(1)°
I - Ag - I	115,24(7)°	Ag - S - Ag	136,4(1)°

Eine Betrachtung der Quecksilber-Schwefel-Teilstruktur in dieser Verbindung zeigt nahezu planare Quecksilber-Schwefel-Zickzackketten, in denen jedes Quecksilberatom annähernd linear von zwei Schwefelatomen umgeben ist. Diese Ketten sind in Richtung der kristallographischen a-Achse in der Kristallstruktur angeordnet. Die durch die Planarität der Zickzackketten gebildeten Ebenen sind gegeneinander verkippt und bilden zueinander einen Winkel von 66°. Diese Anordnung lässt sich mit dem in Abbildung 3.3 nicht-perspektivischen Blick entlang der kristallographischen a-Achse erkennen. Durch die entgegengesetzte Verkipfung der HgS-Ketten aus der ac-Ebene ergibt sich die dargestellte Schichtenabfolge entlang der kristallographischen b-Achse. Die Zwischenräume zwischen den Quecksilber-Schwefel-Ketten werden durch AgS_2I_2 -Tetraeder gefüllt, die bei der Beschreibung der Koordinationssphäre der Silberatome näher erläutert werden.

Zunächst wird jedoch auf die Koordination der Quecksilberatome eingegangen. Die Quecksilberatome werden in den Hg-S-Ketten nahezu linear von zwei Schwefelatomen umgeben. Der Abstand zu den beiden Schwefelatomen beträgt 2,35 Å und liegt somit im Bereich der Quecksilber-Schwefel-Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen wie Zinnober (2,37 Å [9]) oder Ag_2HgS_2 (2,38 Å [74]). Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch vier Iodatome komplettiert, die eine fast planare Ebene senkrecht zur Hg-S-Bindungsachse aufspannen. Zwei dieser Iodatome weisen zum Quecksilberatom einen Abstand von 3,48 Å auf, die zwei anderen Iodatome sind mit Abständen von 3,64 Å und 3,75 Å deutlich weiter entfernt, wodurch sich für das Quecksilberatom eine [2+2+2]-Koordination in Form eines verzerrten Oktaeders ergibt. Die Quecksilber-Iod-

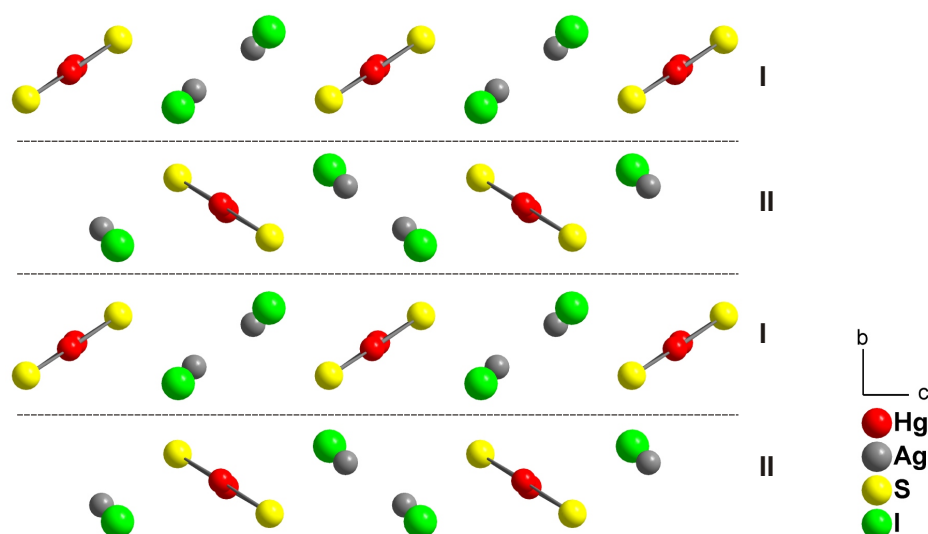


Abbildung 3.3: Verkipfung der durch die Quecksilber-Schwefel-Ketten aufgespannten Ebenen in α -AgHgSI.

Abstände innerhalb dieser verzerrten Oktaeder liegen deutlich über den beim Vergleich mit Literaturdaten zu erwartenden Werten von etwa 2,7 Å bis 2,8 Å. Die Bindungen zwischen Quecksilber und Iod sind somit nur als sekundäre, sehr schwache attraktive Wechselwirkungen anzusehen. Die beschriebene Quecksilber-Umgebung ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind ebenfalls aufgeführt.

Die beschriebenen Oktaeder sind in Richtung der kristallographischen a-Achse entlang der Quecksilber-Schwefel-Ketten über gemeinsame Flächen in Form einer all-trans-Anordnung zu unendlichen Oktaedersträngen verknüpft. Diese Stränge sind wiederum untereinander über gemeinsame Oktaederecken (Iodatome) verbunden, wodurch sich das Motiv einer verzerrt hexagonalen Stabpackung ergibt [75]. Abbildung 3.5(a) zeigt einen einzelnen dieser Oktaederstränge, in Abbildung 3.5(b) ist die Stabpackung mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse dargestellt.

Die Silberatome in α -AgHgSI sind verzerrt tetraedrisch von je zwei Schwefel- und zwei Iodatomen umgeben. Diese Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft und verbinden in der Struktur die Quecksilber-Schwefel-Ketten. Die interatomaren Abstände der Silber-Iod-Bindungen betragen 2,75 Å und 2,98 Å und liegen somit im Bereich der Zahlenwerte vergleichbarer Verbindungen wie

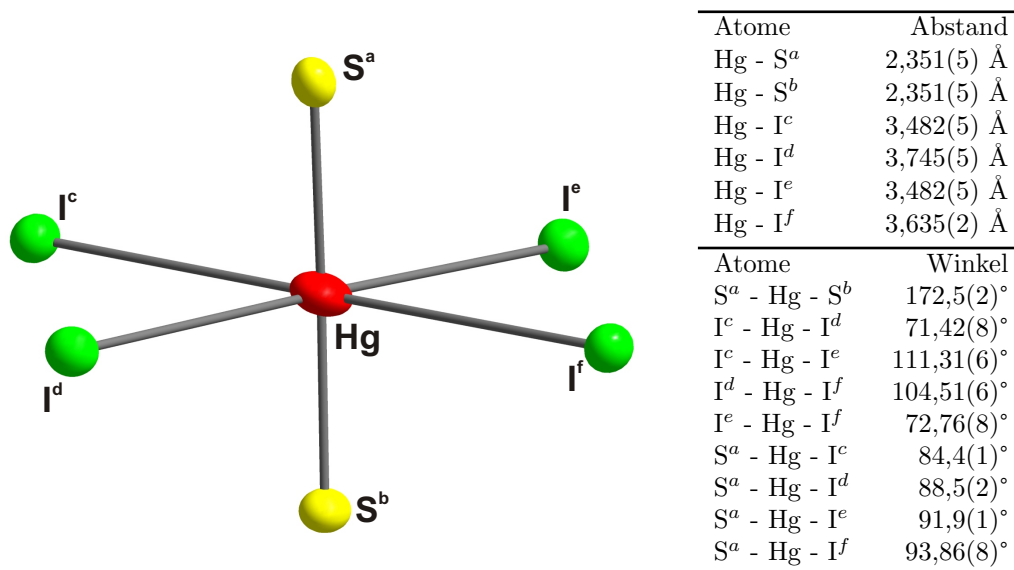
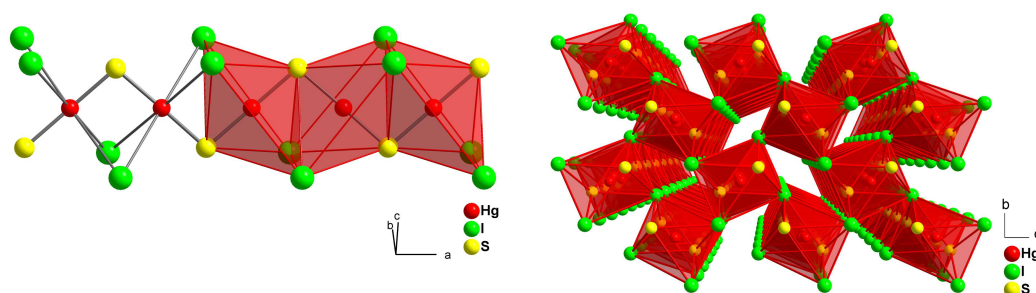


Abbildung 3.4: Koordinationssphäre des Hg-Atoms in α -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; b: $-1+x, y, z$; c: $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; d: $-1+x, y, -1+z$; e: $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; f: $\frac{3}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$.



(a) Einzelner Oktaederstrang in α -AgHgSI. (b) Anordnung der Oktaederstränge mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Abbildung 3.5: Anordnung der durch die Koordinationssphären der Quecksilberatome gebildeten Oktaederketten in α -AgHgSI.

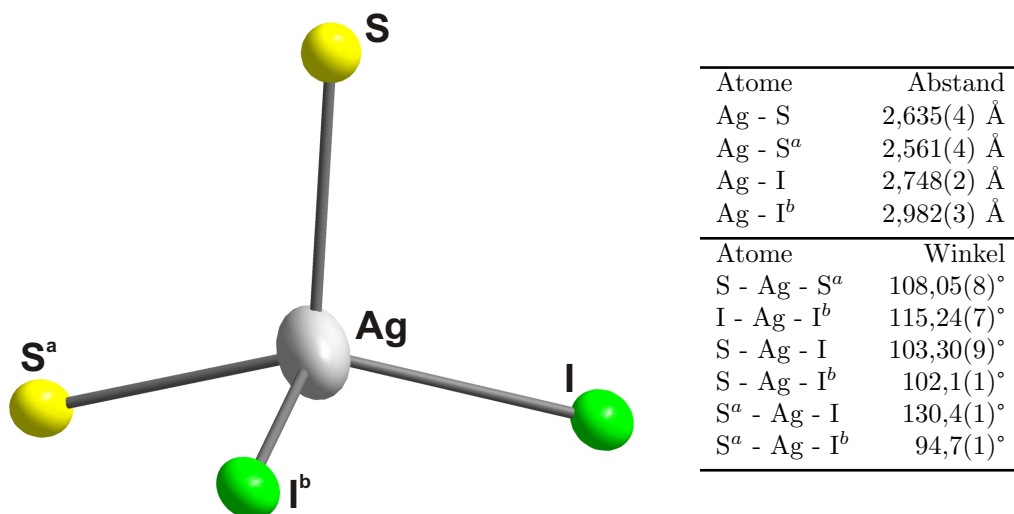


Abbildung 3.6: Koordinationssphäre des Ag-Atoms in α -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; b: $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$.

β -AgI (2,79 Å und 2,81 Å [76]) oder β -Ag₃SI (2,54 Å und 3,21 Å [77]). Die Bindungslängen für die Silber-Schwefel-Kontakte zeigen mit Werten von 2,56 Å und 2,63 Å ebenfalls eine mit anderen Silber-Schwefel-Verbindungen vergleichbare Größenordnung. Ähnliche Abstände finden sich in α -Ag₂S mit Zahlenwerten zwischen 2,50 Å und 2,69 Å [78]. Die Koordinationssphäre der Silberatome ist in Abbildung 3.6 dargestellt, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind ebenfalls aufgelistet.

Besonders auffällig sind die relativ großen thermischen Auslenkungsparameter für die Silberatome in α -AgHgSI. Diese starken Schwingungen für die Münzmetall-Atome lassen sich in fast allen bisher synthetisierten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden beobachten. *M. Rompel* konnte bereits in seiner Diplomarbeit mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen für vergleichbare Verbindungen eine Lagenfehlordnung der Münzmetallatome ausschließen [79]. Eigene Untersuchungen an α -AgHgSI hinsichtlich einer Lagenfehlordnung durch die Verfeinerung verschiedener Fehlordnungsmodelle lieferten keine entsprechenden Hinweise. Anzeichen für eine eventuelle Verzwillingung der untersuchten Kristalle konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass in α -AgHgSI lediglich thermische Schwingungen vorliegen.

Die Schwefelatome in α -AgHgSI sind verzerrt tetraedrisch von zwei Silber- und zwei Quecksilberatomen umgeben. Die Koordinationssphäre sowie die zu-

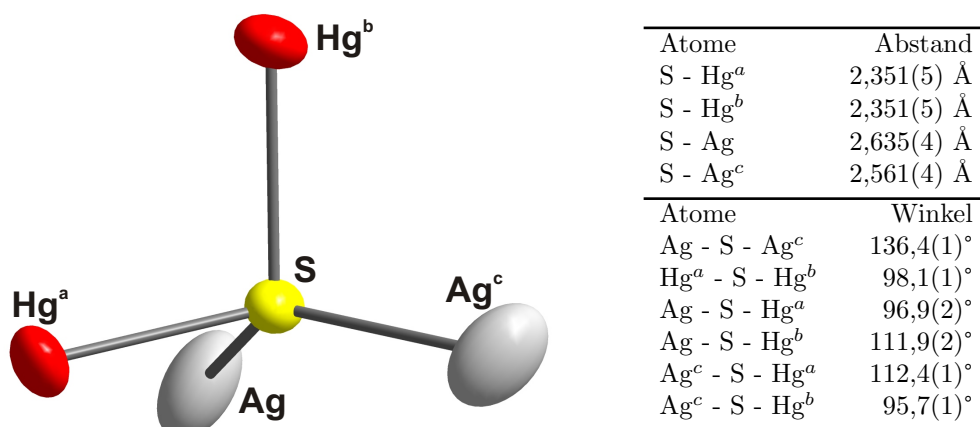
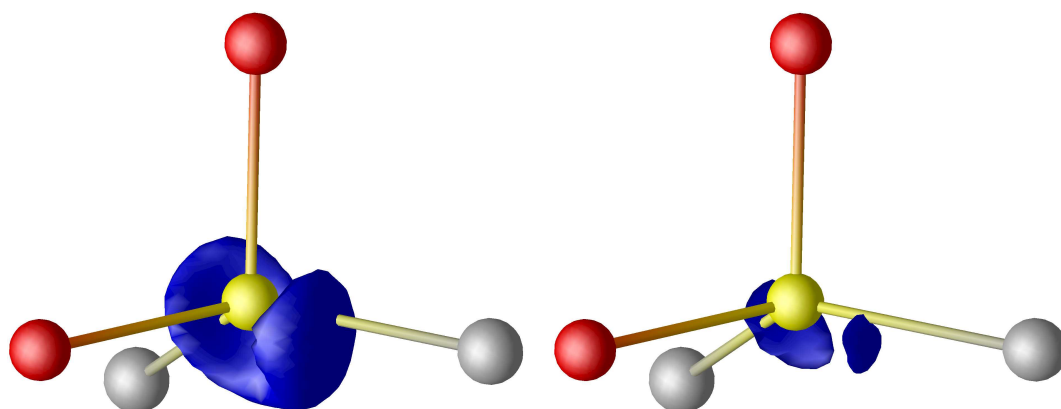


Abbildung 3.7: Koordinationssphäre des S-Atoms in α -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrioperationen: a: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $-z$; b: $1+x$, y , z ; c: $2-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}-z$.

gehörigen interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Wie schon bei der Diskussion der Koordinationssphären der Kationen erwähnt, liegen alle Bindungslängen in der Größenordnung vergleichbarer Verbindungen. Zum besseren Verständnis der auffälligen Verzerrung der Koordinationspolyeder der Schwefelatome ist eine detailliertere Betrachtung der freien Elektronenpaare hinsichtlich eines eventuellen lone-pair-Charakters notwendig. Aus diesem Grund wurde von α -AgHgSI die Elektronenlokalisierungsfunktion berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.8 in Form von Isoflächen für zwei verschiedene ELF-Werte dargestellt. Es zeigen sich im Bereich der Schwefelatome sogar noch für relativ hohe ELF-Werte deutliche Hinweise auf eine starke Lokalisierung der freien Elektronenpaare zwischen den beiden koordinierenden Silberatomen. Durch den sterischen Anspruch dieses lone-pairs wird die beobachtete Verzerrung des Koordinationspolyeders um die Schwefelatome hervorgerufen. Dies hat zur Folge, dass das aus zwei Quecksilber- und zwei Silberatomen gebildete Tetraeder unter Einbeziehung des lone-pairs annähernd zu einer stark verzerrten pseudo-trigonalen Bipyramide deformiert wird.

Die Iodatome sind in α -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid von vier Quecksilber- und zwei Silberatomen in Form eines sehr stark verzerrten trigonalen Prismas koordiniert. Hierbei ist zu beachten, dass das Iodatome in Richtung einer trigonalen Grundfläche aus dem Zentrum verschoben ist. Eine Darstellung dieser Koordinationssphäre zeigt Abbildung 3.9, die nebenstehende Tabelle gibt eine

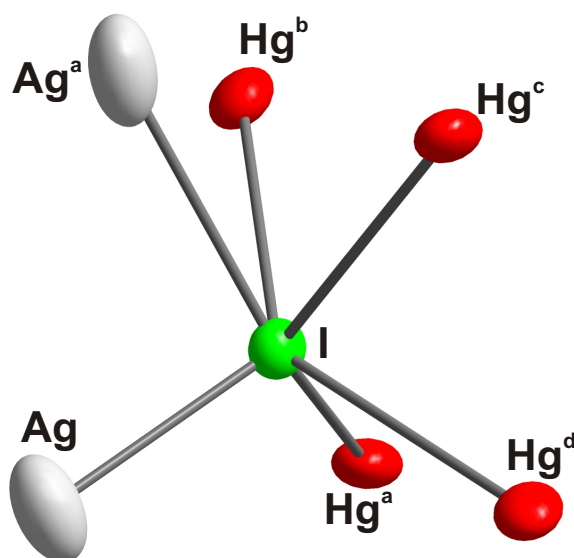


(a) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,85. (b) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,90.

Abbildung 3.8: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Schwefelatome in α -AgHgSI. Schwefelatome sind gelb, Quecksilberatome rot und Silberatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.

Übersicht der interatomaren Abstände und Bindungswinkel. Zur Überprüfung des Einflusses freier Elektronenpaare auf die Form des Koordinationspolyeders wurde auch für die Umgebung der Iodatome die Elektronenlokalisierungsfunktion berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.10 als Isoflächen für zwei verschiedene ELF-Werte dargestellt. Wie schon bei den Schwefelatomen weisen auch die freien Elektronen der Iodatome einen deutlichen p-Charakter auf. Die Lokalisierung der Elektronen ist erwartungsgemäß mit Zahlenwerten der ELF von etwa 0,7 bis 0,75 etwas schwächer ausgeprägt als bei den Schwefelatomen, liegt aber noch deutlich über dem Wert von 0,5 für eine homogene Verteilung. Die Elektronenpaare am Iodatom weisen in Richtung der im Vergleich zu den Silberatomen weiter entfernten Quecksilberatome und bedingen eine Verzerrung des Koordinationspolyeders. Durch diese Verzerrung resultieren mit etwa 60° sehr spitze Bindungswinkel zwischen den beiden auf der gleichen Seite des freien Elektronenpaares angeordneten Quecksilber-Iod-Bindungen. Gleichzeitig wird der Winkel zwischen den auf verschiedenen Seiten des lone-pairs befindlichen Quecksilber-Iod-Bindungen aufgeweitet.

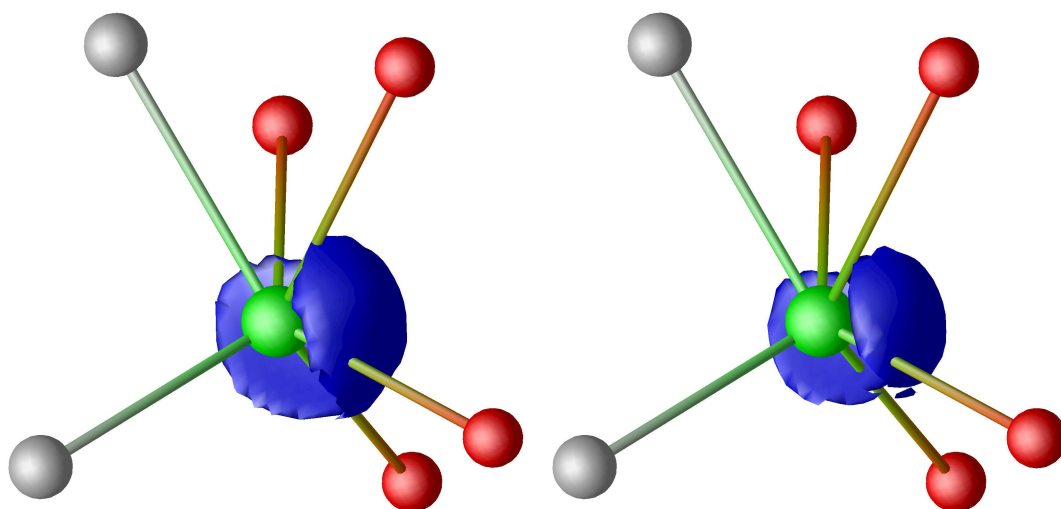
Die Schwefel- und Iodatome in α -AgHgSI bilden zusammen das Motiv einer verzerrt hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Schwefel- und Iodionen bilden innerhalb einer hexagonalen Schicht eine leicht gewinkelte Kettenstruktur aus, das der in Abbildung 1.5 vorgestellten 1-1-Anordnung entspricht. Die Silberionen besetzen innerhalb dieser Packung ein Viertel der vorhandenen Tetraederlücken, die Quecksilberatome sind bei der Hälfte der Oktaederlücken sehr weit aus den Schwerpunkten herausgerückt auf einer Oktaederkante angeord-



Atome	Abstand
I - Ag	2,748(2) Å
I - Ag ^a	2,982(3) Å
I - Hg ^a	3,482(5) Å
I - Hg ^b	3,745(5) Å
I - Hg ^c	3,635(2) Å
I - Hg ^d	3,480(3) Å
Atome	Winkel
Ag - I - Ag ^a	90,98(5)°
Hg ^a - I - Hg ^b	58,71(1)°
Hg ^a - I - Hg ^c	136,88(5)°
Hg ^a - I - Hg ^d	106,48(6)°
Hg ^b - I - Hg ^c	106,16(7)°
Hg ^b - I - Hg ^d	143,53(5)°
Hg ^c - I - Hg ^d	59,83(2)°
Ag - I - Hg ^a	110,98(7)°
Ag - I - Hg ^b	123,16(6)°
Ag - I - Hg ^c	110,4(1)°
Ag - I - Hg ^d	92,93(9)°
Ag ^a - I - Hg ^a	124,34(6)°
Ag ^a - I - Hg ^b	66,36(6)°
Ag ^a - I - Hg ^c	65,99(4)°
Ag ^a - I - Hg ^d	123,35(6)°

Abbildung 3.9: Koordinationssphäre des I-Atoms in α -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$; b: $1+x, y, 1+z$; c: $\frac{3}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; d: $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

net. Anders als die im folgenden vorgestellten Kristallstrukturen von Ag_2HgSI_2 , CuHgSI und $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ leitet sich die Kristallstruktur von α -AgHgSI nicht direkt vom Wurtzitstrukturtyp ab, da innerhalb dieser Kristallstruktur ein anderes Besetzungsmuster der Lücken im Anionenteilgitter gebildet wird. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur von α -AgHgSI, der dieses Besetzungsmuster verdeutlicht, ist in Abbildung 3.11 dargestellt.



(a) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,71. (b) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,72.

Abbildung 3.10: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Iodatome in α -AgHgSI. Iodatome sind grün, Quecksilberatome rot und Silberatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.

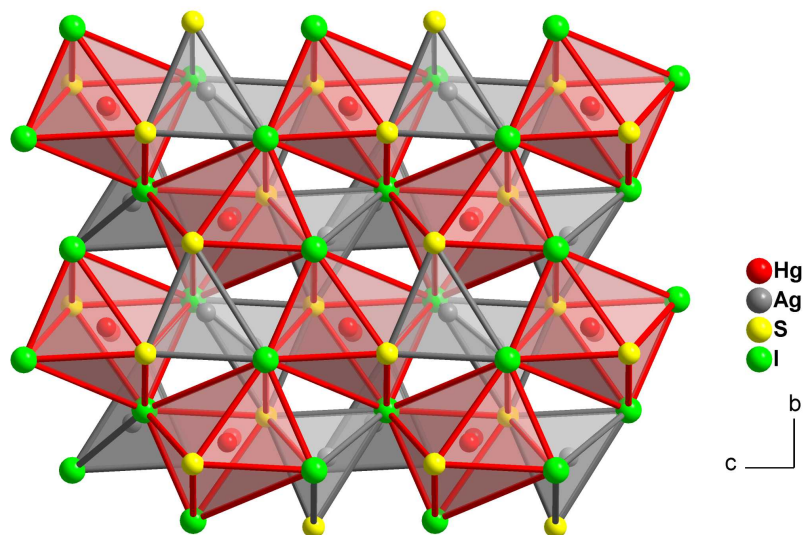


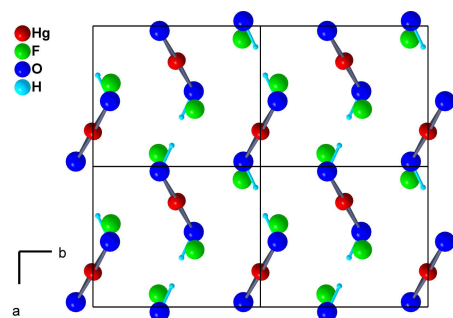
Abbildung 3.11: Anordnung der Koordinationspolyeder in α -AgHgSI im Hinblick auf die verzerrt hexagonal dichteste Packung der Schwefel- und Iodatome. Dargestellt ist ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

3.2.4 Vergleich der Kristallstruktur von α -AgHgSI mit bereits bekannten Verbindungen

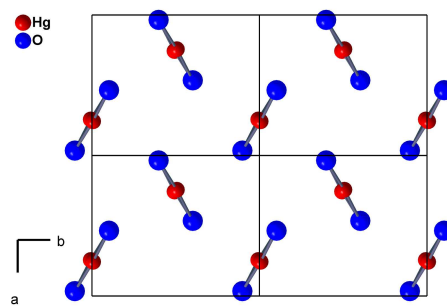
Die Verbindung α -AgHgSI konnte erstmals von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* synthetisiert und beschrieben werden [61]. Hierbei gelang jedoch, abgesehen von der Indizierung der erhaltenen Röntgenpulverdaten, keinerlei Aussage über die Kristallstruktur. Die genannte Metrik zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten kristallographischen Daten. Ebenfalls stimmt das von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* beschriebene Röntgenpulverdiffraktogramm mit den hier für α -AgHgSI erhaltenen Messdaten gut überein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das auf dem Wege der Festkörperreaktion erhaltene AgHgSI identisch mit dem hier beschriebenen α -AgHgSI ist.

Einen Ansatzpunkt zur Einordnung der Kristallstruktur von α -AgHgSI in den Literaturkontext liefert die auffällige Anordnung der Quecksilber-Schwefel-Ketten. In den bisher über siebzig in der Literatur beschriebenen sulfidischen Quecksilber-Verbindungen findet sich keine Kristallstruktur mit nahezu planaren Quecksilber-Schwefel-Ketten, die ein ähnliches Verkipfungsmuster wie in α -AgHgSI bilden (vgl. Abbildung 3.3). Strukturen, in denen planare, parallel ausgerichtete Zickzack-Ketten aus Quecksilber- und Schwefelatomen auftreten, finden sich im Bereich der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-chalkogenidhalogenide beispielsweise bei β -CuHgSCl, AgHgSCl, AgHgSeBr und AgHgSeCl [68]. Eine Verkipfung dieser Ketten und somit eine Aufhebung der Parallelität wurde in keiner dieser Verbindungen beobachtet. Auch die in anderen Verbindungsklassen auftretenden planaren Quecksilber-Stickstoff- oder Quecksilber-Sauerstoff-Zickzackketten wie in $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ oder in $\text{Hg}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ sind innerhalb der Kristallstruktur parallel zueinander ausgerichtet [80–82]. Lediglich in der 1973 von *D. Grdenic* und *M. Sikirica* erstmals beschriebenen und 1979 von *C. Stålhandske* strukturell geklärten Verbindung $\text{Hg}(\text{OH})\text{F}$ treten planare Quecksilber-Sauerstoff-Zickzackketten auf, die eine vergleichbare Verkipfung zueinander aufweisen wie die hier beschriebenen Quecksilber-Schwefel-Ketten in α -AgHgSI [83, 84].

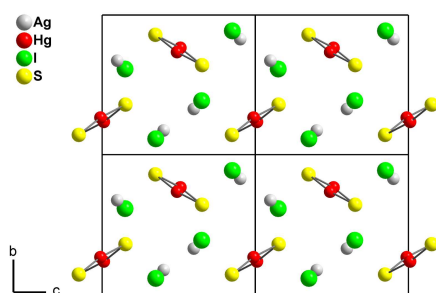
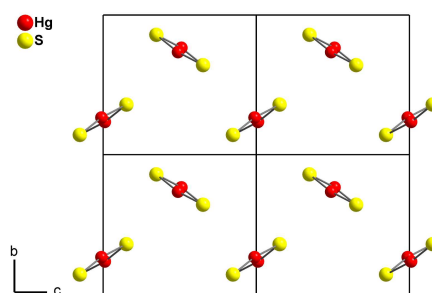
Das basische Quecksilber(II)-fluorid $\text{Hg}(\text{OH})\text{F}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit $a=4,9568(6)$ Å, $b=5,9042(7)$ Å und $c=6,8630(11)$ Å und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Kristallstruktur bilden die Quecksilberatome zusammen mit den Sauerstoffatomen der Hydroxidgruppen planare Zickzackketten, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen und das Motiv einer verzerrt hexagonalen Stabpackung bilden [75]. Der Winkel gegenseitiger Verkipfung der Kettenebenen zueinander beträgt hier 56° , während er in α -AgHgSI mit 66° etwas größer ist. Ein Vergleich der beiden Strukturen hinsichtlich der Anordnung der Quecksilber-Chalkogen-Ketten ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Um eine bessere Übersicht zu gewährleisten sind in den Teilabbildungen 3.12(b) und 3.12(d) nur die Quecksilber-Chalkogen-Ketten gezeigt.



(a) Kristallstruktur von Hg(OH)F (Darstellung aller Atomsorten).



(b) Kristallstruktur von Hg(OH)F (Darstellung ohne H- und F-Atome).

(c) Kristallstruktur von α -AgHgSI (Darstellung aller Atomsorten).(d) Kristallstruktur von α -AgHgSI (Darstellung ohne Ag- und I-Atome).Abbildung 3.12: Vergleich der Kristallstrukturen von Hg(OH)F und α -AgHgSI.

Der Winkel der Sauerstoff-Quecksilber-Sauerstoff-Baueinheiten in Hg(OH)F sind mit $177,2^\circ$ etwas näher an der Linearität als in α -AgHgSI mit $172,5^\circ$. Weiterhin ist zu beachten, dass die Quecksilber-Chalkogen-Zickzackketten in beiden Fällen geringfügig von der Planarität abweichen. Die Positionen der Quecksilberatome liegen alternierend oberhalb und unterhalb der Verbindungslinie der benachbarten Sauerstoff- bzw. Schwefelatome. Die Entfernung der Atome von dieser Verbindungslinie beträgt in α -AgHgSI $0,15 \text{ \AA}$, in Hg(OH)F ist die Abweichung mit $0,06 \text{ \AA}$ deutlich geringer.

Ein weitaus besserer Strukturvergleich von α -AgHgSI gelingt mit der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten Verbindung Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid, die in Abschnitt 4.2 näher erläutert wird. CuHgSI bildet wie auch α -AgHgSI gegeneinander verkippte Quecksilber-Schwefel-Zickzackketten, so dass diese beiden Verbindungen die ersten Vertreter einer solchen Quecksilber-Teilstruktur im Bereich der Sulfidverbindungen darstellen. Nähere Beschreibungen zum Vergleich der beiden Strukturen finden sich ab Abschnitt 4.2.4.

3.2.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung von α -AgHgSI wurden FT-IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Die Raman-Spektroskopie wurde hierbei unter Verwendung eines Argon-Lasers der Erregerwellenlänge $\lambda=647,10$ nm durchgeführt. Das Spektrum ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Das FT-IR-Spektrum von α -AgHgSI ist in Abbildung 3.13 wiedergegeben.

Im Raman-Spektrum zeigen sich neben den bei kleinen Wellenzahlen auftretenden Gitterschwingungen sechs verschiedene Linien. Die Linie bei 297 cm^{-1} ist dabei der symmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuzuordnen, während die schwache Linie bei 345 cm^{-1} durch die asymmetrische Hg-S-Valenzschwingung hervorgerufen wird [85]. Die Signale bei 211 cm^{-1} und 124 cm^{-1} sind beide Ag-I-Valenzschwingungen zuzuordnen, während die Linie bei 254 cm^{-1} durch eine Ag-S-Valenzschwingung bedingt ist [86, 87]. Die Linie bei 324 cm^{-1} konnte keiner Schwingung zugeordnet werden.

Im FT-IR-Spektrum ist die Bande bei 340 cm^{-1} mit hoher Wahrscheinlichkeit der asymmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuzuordnen, während das Signal bei 357 cm^{-1} einer Deformationsschwingung der I-Hg-S-Gruppe zugeschrieben werden kann [88]. Die Bande bei 124 cm^{-1} und die bei 211 cm^{-1} beobachtete Schulter sind Ag-I-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die bei 222 cm^{-1} beobachtete Bande konnte keiner Schwingung zugeordnet werden.

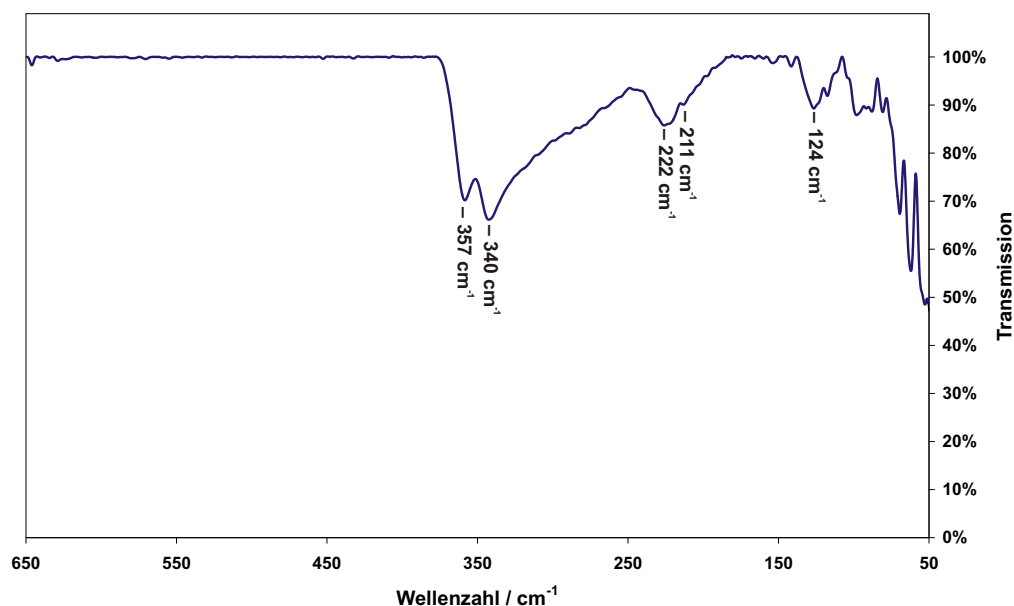
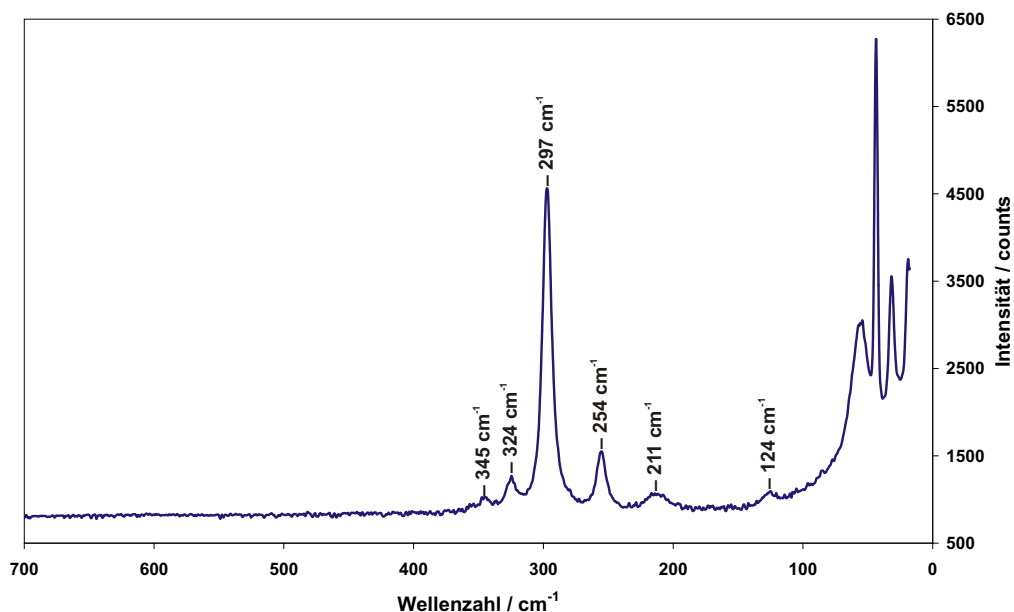


Abbildung 3.13: FT-IR-Spektrum von α -AgHgSI.

Abbildung 3.14: Raman-Spektrum von α -AgHgSI.

3.3 Die Verbindung β -AgHgSI

3.3.1 Darstellungsmethode

Die Darstellung von β -AgHgSI erfolgte durch hydrothermale Umsetzung von Silberiodid mit rotem Quecksilbersulfid. Hierzu wurden 251,1 mg (1,07 mmol) AgI (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) und 248,9 mg (1,07 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermengt und in eine Quarzglasampulle überführt. Das Substanzgemenge wurde mit 0,5 mL Iodwasserstoffsäure (7%) überschichtet und die Ampulle nach Evakuieren zugeschmolzen. Der Füllungsgrad der Ampulle betrug ca. 40%. Die Umsetzung erfolgte bei 180 °C in einem Zeitraum von 21 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte β -AgHgSI in Form von stark verwachsenen transparenten gelben Prismen und Plättchen erhalten werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines auf diesem Wege erhaltenen Kristallverbandes zeigt Abbildung 3.15.

Die Synthese von β -AgHgSI war ebenfalls durch die Umsetzung äquimolarer Mengen von Silberiodid und Quecksilbersulfid in anderen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelkonzentrationen möglich. So gelang die Darstellung phasenreiner mikrokristalliner Präparate unter Verwendung von destilliertem Wasser, konzentrierter Iodwasserstoffsäure und konzentrierter, frisch destillierter Iodwasserstoffsäure. Ebenfalls konnte die Umsetzung in Ethylenglykol und Diethylenglykol in begrenztem Maße beobachtet werden.

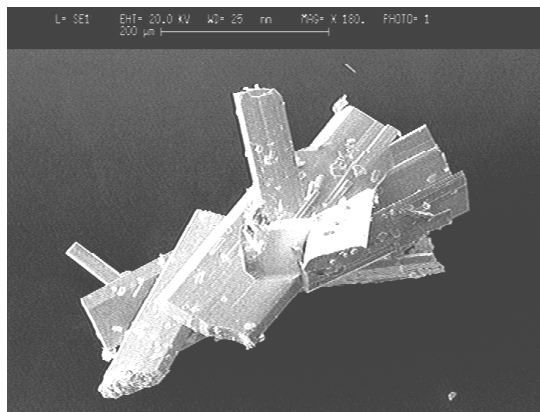


Abbildung 3.15:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mehrerer β -AgHgSI-Kristalle. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 200 μm .

3.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse von β -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid wurden ausgewählte Kristalle in Glaskapillaren mit 0,3 mm Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Aufgrund vorangegangener röntgenographischer Untersuchungen wurden für die Silberatome in β -AgHgSI ungewöhnlich große thermische Auslenkungsparameter ermittelt. Um eine genauere Aussage über eventuelle Fehlordnungen innerhalb der Kristallstruktur zu ermöglichen, wurden die röntgenographischen Messungen mittels eines κ -CCD-Vierkreisdiffraktometers bei 100 K und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Datenreduktion der gemessenen Reflexintensitäten wurde mit dem Programmpaket *Denzo/Scalepack* [69] vorgenommen. Für die anschließende numerische Absorptionskorrektur wurde die Kristallgestalt mit Hilfe des Programms *Euhedral* [89] optimiert, wobei die Güte der Mittelung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe als Optimierungskriterium diente. Die Strukturlösung erfolgte nach dem Prinzip der direkten Methoden mit Hilfe des Programms *SHELXS86* [71]. Zur Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde das Programm *SHELXL97* [90] verwendet. Hierbei wurde neben einem nicht-fehlgeordneten Modell der Kristallstruktur auch eine Fehlordnung der Silberatome verfeinert, womit eine deutliche Verbesserung der Gütefaktoren und eine Verminderung der beobachteten Restelektronendichte erreicht wurde. Die ermittelten Gütefaktoren sind in den Tabellen 3.7 und 3.8 gegenübergestellt. Hierbei ist das ausgeordnete Strukturmodell mit *Modell A* bezeichnet, während die Kristallstruktur mit fehlgeordneten Silberatomen als *Modell F* benannt ist.

In den Tabellen 3.7 und 3.8 sind weiterhin die kristallographischen Daten von β -AgHgSI sowie Einzelheiten zur Datenerfassung und zur Kristallstrukturbestimmung für die beiden Messungen bei 100 K und Raumtemperatur zusammengefasst. Die Tabelle 3.9 liefert eine Übersicht über die ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome sowie über die äquivalenten isotropen thermischen Aus-

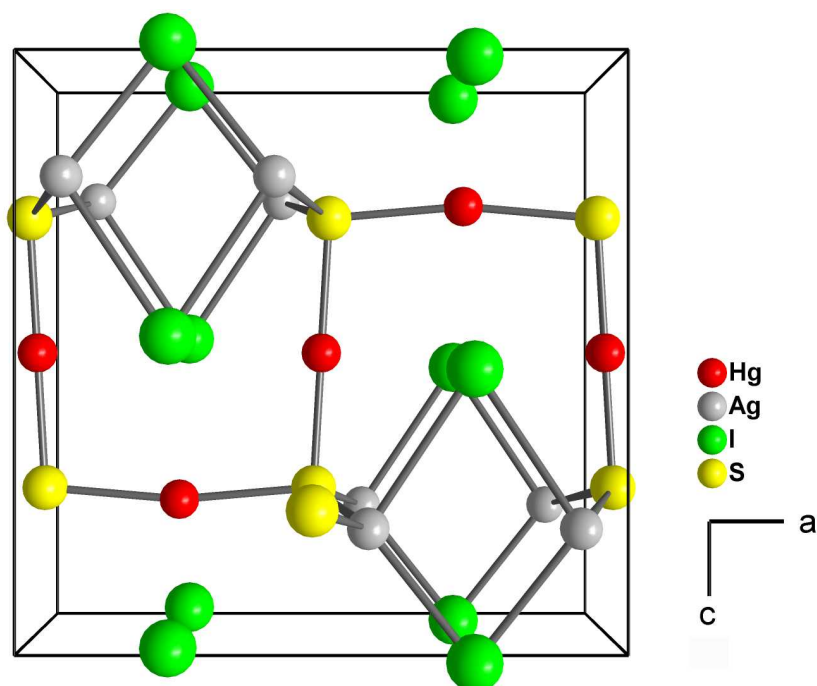


Abbildung 3.16: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit perspektivischem Blick entlang $[010]$ für das ausgeordnete Strukturmodell.

lenkungsparameter. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.10 wiedergegeben. Ausgewählte interatomare Abstände enthalten die Tabellen 3.11 und 3.12, ausgewählte Bindungswinkel sind bei der Diskussion der Koordinationssphären angegeben.

3.3.3 Diskussion der Kristallstruktur von β -AgHgSI

Für die folgende Diskussion der Kristallstruktur sowie die gezeigten Abbildungen werden die Daten der Tieftemperaturmessung von β -AgHgSI zugrunde gelegt. Die beiden Strukturmodelle werden vergleichend gegenübergestellt. Wenn nicht anders angegeben beziehen sich alle Längen- und Winkelangaben auf das Strukturmodell mit Silberfehlordnung.

Die Verbindung β -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $Pmma$ (Nr. 51) [67]. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

Die Kristallstruktur von β -AgHgSI lässt sich formell in zwei Teilstrukturen unterteilen. Bei der ersten dieser Baueinheiten handelt es sich um die planaren Quecksilber-Schwefel-Ketten, die entlang der kristallographischen a -Achse

Tabelle 3.7: Kristallographische Daten von β -AgHgSI und Angaben zur Strukturbestimmung für die Messung bei 100 K. Das Strukturmodell ohne Fehlordnung der Silberatome ist hierbei mit *Modell A* bezeichnet, während *Modell F* die Verfeinerung mit Fehlordnung der Silberlagen kennzeichnet.

Substanzname	β -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid	
Summenformel	AgHgSI	
Messtemperatur	100 K	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	$Pmma$ (Nr. 51)	
Elementarzellenparameter	a	= 10,022(2) Å
	b	= 4,6343(5) Å
	c	= 9,898(1) Å
Volumen der Elementarzelle	459,71 Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
Farbe	gelb	
Kristallgestalt	Plättchen	
Kristallgröße	0,01 × 0,1 × 0,15 mm ³	
Absorptionskoeffizient μ	44,57 mm ⁻¹	
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)	
Röntgenstrahlung	Molybdän-K α ($\lambda=0,71073$ Å)	
Messbereich	5,1° ≤ 2 θ ≤ 60,2°	
Reflexbereich	-7	≤ h ≤ 14
	-6	≤ k ≤ 3
	-13	≤ l ≤ 8
Zahl der gemessenenen Reflexe	1441	
Zahl der unabhängigen Reflexe	670	
Completeness	99,5%	
interner R-Wert	3,94%	
F ₀₀₀	784,0	
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)	
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)	
	<i>Modell A</i>	<i>Modell F</i>
Zahl der verfeinerten Parameter	30	38
R-Wert für alle Reflexe	4,17%	3,53%
R-Wert für [Anzahl] Reflexe > 4 σ	4,03% [656]	3,38% [656]
wR2	8,88%	7,23%
Goodness of Fit GooF	1,147	1,130
minimale Restelektronendichte	-5,78 e·Å ⁻³	-2,48 e·Å ⁻³
maximale Restelektronendichte	5,52 e·Å ⁻³	3,41 e·Å ⁻³
	[d(Ag)=0,78 Å]	[d(Hg)=0,83 Å]

Tabelle 3.8: Kristallographische Daten von β -AgHgSI und Angaben zur Strukturbestimmung für die Messung bei 295 K. Das Strukturmodell ohne Fehlordnung der Silberatome ist hierbei mit *Modell A* bezeichnet, während *Modell F* die Verfeinerung mit Fehlordnung der Silberlagen kennzeichnet.

Substanzname	β -Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid	
Summenformel	AgHgSI	
Messtemperatur	295 K	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppentyp	$Pmma$ (Nr. 51)	
Elementarzellenparameter	a	= 10,145(2) Å
	b	= 4,6415(5) Å
	c	= 9,840(2) Å
Volumen der Elementarzelle	463,32 Å ³	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
berechnete Dichte	6,70 g·cm ⁻³	
gemessene Dichte	6,67(4) g·cm ⁻³	
Farbe	gelb	
Kristallgestalt	Plättchen	
Kristallgröße	0,01 × 0,1 × 0,15 mm ³	
Absorptionskoeffizient μ	44,22 mm ⁻¹	
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)	
Röntgenstrahlung	Molybdän-K α ($\lambda=0,71073$ Å)	
Messbereich	5,1° ≤ 2 θ ≤ 60,0°	
Reflexbereich	-7	≤ h ≤ 14
	-3	≤ k ≤ 6
	-8	≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenenen Reflexe	1345	
Zahl der unabhängigen Reflexe	622	
Completeness	99,2%	
interner R-Wert	4,40%	
F ₀₀₀	784,0	
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)	
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)	
	<i>Modell A</i>	<i>Modell F</i>
Zahl der verfeinerten Parameter	30	38
R-Wert für alle Reflexe	5,73	4,58
R-Wert für [Anzahl] Reflexe > 4 σ	5,09 [583]	3,93 [583]
wR2	11,00%	7,35%
Goodness of Fit GooF	1,078	1,092
minimale Restelektronendichte	-5,20 e·Å ⁻³	-2,39 e·Å ⁻³
maximale Restelektronendichte	4,10 e·Å ⁻³	1,86 e·Å ⁻³
	[d(Ag)=0,91 Å]	[d(I)=0,80 Å]

Tabelle 3.9: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in β -AgHgSI mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$. Das Strukturmodell ohne Fehlordnung der Silberatome ist mit *Modell A* bezeichnet, *Modell F* kennzeichnet das Modell mit Fehlordnung der Silberlagen.

<i>Modell A - Messung bei 100 K</i>						
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Hg(1)	2f	1/4	1/2	0,76111(9)	0,0135(2)	
Hg(2)	2d	0	1/2	1/2	0,0133(2)	
Ag	4i	0,0764(2)	0	0,2092(2)	0,0304(4)	
I(1)	2e	1/4	0	0,4728(1)	0,0103(3)	
I(2)	2e	1/4	0	0,9879(1)	0,0111(3)	
S	4j	0,0136(4)	1/2	0,7403(4)	0,0113(7)	
<i>Modell F - Messung bei 100 K</i>						
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Hg(1)	2f	1/4	1/2	0,76111(7)	0,0136(2)	
Hg(2)	2d	0	1/2	1/2	0,0134(2)	
Ag(1)	4i	0,087(1)	0	0,2136(8)	0,014(2)	0,45(8)
Ag(2)	4i	0,064(3)	0	0,201(2)	0,039(3)	0,55(8)
I(1)	2e	1/4	0	0,4728(1)	0,0104(3)	
I(2)	2e	1/4	0	0,9879(1)	0,0112(3)	
S	4j	0,0137(3)	1/2	0,7401(3)	0,0112(6)	
<i>Modell A - Messung bei 295 K</i>						
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Hg(1)	2f	1/4	1/2	0,7587(1)	0,0360(4)	
Hg(2)	2d	0	1/2	1/2	0,0361(4)	
Ag	4i	0,0688(3)	0	0,2060(3)	0,0786(1)	
I(1)	2e	1/4	0	0,4730(2)	0,0274(5)	
I(2)	2e	1/4	0	0,9920(2)	0,0304(5)	
S	4j	0,0166(5)	1/2	0,7407(5)	0,0266(1)	
<i>Modell F - Messung bei 295 K</i>						
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Hg(1)	2f	1/4	1/2	0,75877(9)	0,0363(3)	
Hg(2)	2d	0	1/2	1/2	0,0365(3)	
Ag(1)	4i	0,089(2)	0	0,2163(9)	0,044(2)	0,40(5)
Ag(2)	4i	0,051(3)	0	0,193(2)	0,077(4)	0,59(6)
I(1)	2e	1/4	0	0,4728(1)	0,0278(3)	
I(2)	2e	1/4	0	0,9921(1)	0,0308(3)	
S	4j	0,0167(3)	1/2	0,7409(4)	0,0268(7)	

Tabelle 3.10: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in β -AgHgSI entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

<i>Modell A - Messung bei 100 K</i>						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0083(4)	0,0154(4)	0,0170(5)	0	0	0
Hg(2)	0,0135(4)	0,0145(4)	0,0121(4)	0	-0,0017(3)	0
Ag	0,0402(9)	0,0127(7)	0,0383(9)	0	0,0239(7)	0
I(1)	0,0078(6)	0,0086(6)	0,0144(7)	0	0	0
I(2)	0,0117(6)	0,0122(6)	0,0093(6)	0	0	0
S	0,010(1)	0,010(2)	0,014(2)	0	0,001(1)	0
<i>Modell F - Messung bei 100 K</i>						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0082(3)	0,0155(3)	0,0171(4)	0	0	0
Hg(2)	0,0137(3)	0,0144(3)	0,0122(3)	0	-0,0017(2)	0
Ag(1)	0,019(3)	0,011(2)	0,011(5)	0	0,006(3)	0
Ag(2)	0,036(6)	0,014(2)	0,068(6)	0	0,033(4)	0
I(1)	0,0078(5)	0,0086(5)	0,0146(5)	0	0	0
I(2)	0,0119(5)	0,0123(5)	0,0096(5)	0	0	0
S	0,010(1)	0,011(1)	0,013(1)	0	-0,001(1)	0
<i>Modell A - Messung bei 295 K</i>						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0212(5)	0,0422(7)	0,0445(7)	0	0	0
Hg(2)	0,0386(7)	0,0405(7)	0,0293(6)	0	-0,0061(5)	0
Ag	0,098(2)	0,036(1)	0,102(2)	0	0,059(2)	0
I(1)	0,0220(8)	0,0248(9)	0,035(1)	0	0	0
I(2)	0,0317(9)	0,0364(1)	0,0231(9)	0	0	0
S	0,022(2)	0,029(2)	0,029(2)	0	0,001(2)	0
<i>Modell F - Messung bei 295 K</i>						
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0214(4)	0,0429(5)	0,0446(5)	0	0	0
Hg(2)	0,0389(5)	0,0406(5)	0,0300(4)	0	-0,0062(3)	0
Ag(1)	0,042(4)	0,044(3)	0,045(6)	0	0,012(3)	0
Ag(2)	0,068(7)	0,030(2)	0,132(7)	0	0,056(5)	0
I(1)	0,0221(5)	0,0249(6)	0,0362(7)	0	0	0
I(2)	0,0319(6)	0,0371(7)	0,0232(6)	0	0	0
S	0,021(1)	0,029(2)	0,031(2)	0	0,001(1)	0

Tabelle 3.11: Ausgewählte interatomare Abstände in β -AgHgSI für das fehlgeordnete Strukturmodell bei 100 K.

Atome	Abstand / Å		Atome	Abstand / Å	
Hg(1) - S	2,377(3)	(x2)	I(1) - Ag(1)	3,04(1)	
Hg(1) - I(2)	3,226(1)	(x2)	I(1) - Ag(2)	3,27(2)	(x2)
Hg(1) - Hg(2)	3,600(1)	(x2)	I(1) - Hg(2)	3,423(1)	(x4)
Hg(1) - I(1)	3,676(1)	(x2)	I(1) - Hg(1)	3,676(1)	(x2)
Hg(1) - Ag(2)	3,93(2)	(x4)	I(1) - S	4,098(3)	(x4)
Hg(1) - Ag(1)	4,10(1)	(x4)	I(1) - S	4,240(3)	(x4)
Hg(1) - Hg(1)	4,634(1)	(x2)	I(1) - I(1)	4,634(1)	(x2)
Hg(2) - S	2,380(3)	(x2)	I(2) - Ag(1)	2,77(1)	(x2)
Hg(2) - I(2)	3,423(1)	(x4)	I(2) - Ag(2)	2,82(2)	(x2)
Hg(2) - Hg(1)	3,600(1)	(x2)	I(2) - Hg(1)	3,226(1)	(x2)
Hg(2) - Ag(1)	3,763(7)	(x4)	I(2) - Ag(2)	3,66(3)	(x2)
Hg(2) - Ag(2)	3,81(2)	(x4)	I(2) - Ag(1)	3,92(1)	(x2)
Hg(2) - Hg(2)	4,634(1)	(x2)	I(2) - S	4,122(3)	(x4)
Ag(1) - Ag(2)	0,26(3)		S - Hg(1)	2,377(3)	
Ag(1) - S	2,567(6)	(x2)	S - Hg(2)	2,380(3)	
Ag(1) - I(2)	2,77(1)		S - Ag(2)	2,51(1)	(x2)
Ag(1) - I(1)	3,04(1)		S - Ag(1)	2,56(6)	(x2)
Ag(1) - Ag(1)	3,28(3)		S - I(1)	4,098(3)	(x2)
			S - I(2)	4,122(3)	(x2)
Ag(2) - Ag(1)	0,26(3)				
Ag(2) - S	2,51(1)	(x2)			
Ag(2) - I(2)	2,81(2)				
Ag(2) - I(1)	3,27(2)				
Ag(2) - Ag(1)	3,50(3)				

Tabelle 3.12: Ausgewählte interatomare Abstände in β -AgHgSI für das fehlgeordnete Strukturmodell bei 295 K.

Atome	Abstand / Å		Atome	Abstand / Å	
Hg(1) - S	2,374(3)	(x2)	I(1) - Ag(1)	3,09(1)	
Hg(1) - I(2)	3,265(1)	(x2)	I(1) - Ag(2)	3,41(1)	(x2)
Hg(1) - Hg(2)	3,594(1)	(x2)	I(1) - Hg(2)	3,448(1)	(x4)
Hg(1) - I(1)	3,647(1)	(x2)	I(1) - Hg(1)	3,647(1)	(x2)
Hg(1) - Ag(2)	3,86(2)	(x4)	I(1) - S	4,138(3)	(x4)
Hg(1) - Ag(1)	4,15(1)	(x4)	I(1) - S	4,236(3)	(x4)
Hg(1) - Hg(1)	4,642(1)	(x2)	I(1) - I(1)	4,642(1)	(x2)
Hg(2) - S	2,376(4)	(x2)	I(2) - Ag(1)	2,75(1)	(x2)
Hg(2) - I(2)	3,448(1)	(x4)	I(2) - Ag(2)	2,83(3)	(x2)
Hg(2) - Hg(1)	3,594(1)	(x2)	I(2) - Hg(1)	3,265(1)	(x2)
Hg(2) - Ag(1)	3,740(8)	(x4)	I(2) - Ag(2)	3,56(3)	(x2)
Hg(2) - Ag(2)	3,84(2)	(x4)	I(2) - Ag(1)	4,00(1)	(x2)
Hg(2) - Hg(2)	4,642(1)	(x2)	I(2) - S	4,135(3)	(x4)
Ag(1) - Ag(2)	0,44(3)		S - Hg(1)	2,374(3)	
Ag(1) - S	2,589(7)	(x2)	S - Hg(2)	2,376(4)	
Ag(1) - I(2)	2,75(1)		S - Ag(2)	2,50(1)	(x2)
Ag(1) - I(1)	3,01(1)		S - Ag(1)	2,59(7)	(x2)
Ag(1) - Ag(1)	3,27(3)		S - I(2)	4,135(3)	(x2)
			S - I(1)	4,138(3)	(x2)
Ag(2) - Ag(1)	0,44(3)				
Ag(2) - S	2,50(1)	(x2)			
Ag(2) - I(2)	2,83(3)				
Ag(2) - I(1)	3,41(3)				
Ag(2) - Ag(1)	3,66(3)				

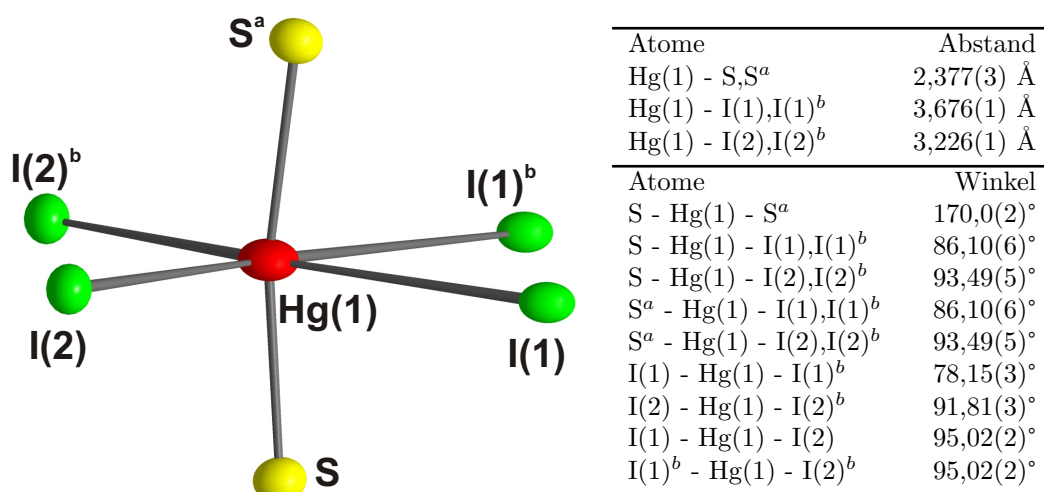


Abbildung 3.17: Koordinationssphäre des Hg(1)-Atoms in β -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}-x$, $1-y$, z ; b: x , $1+y$, z .

verlaufen. Die zweite Teilstruktur wird durch die Koordinationssphären der Silberatome aufgebaut und lässt sich als Stränge aus AgS_2I_2 -Tetraederdoppeln beschreiben. Diese Stränge sind entlang der kristallographischen b-Achse angeordnet.

Der Aufbau der Quecksilber-Schwefel-Ketten erfolgt durch zwei kristallographisch unterschiedliche Quecksilberatome Hg(1) und Hg(2) sowie ein Schwefelatom S. Die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms Hg(1) ist in Abbildung 3.17 dargestellt, ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel dieser Koordinationssphäre sind ebenfalls angegeben. Das Atom Hg(1) wird von zwei Schwefelatomen annähernd linear koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei Iodatome I(1) und zwei Iodatome I(2) zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Die vorliegenden Quecksilber-Schwefel-Abstände liegen mit 2,38 Å in der für vergleichbare Verbindungen zu erwartenden Größenordnung. Entsprechende Bindungslängen finden sich in Zinnober mit 2,37 Å [9] oder in Quecksilber(II)-sulfidiodid $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ mit Werten zwischen 2,40 Å und 2,42 Å [91]. Die Abstände des Hg(1)-Atoms zu den koordinierenden I(1) und I(2) liegen mit 3,23 Å und 3,68 Å deutlich über dem Erwartungsbereich von 2,7-2,8 Å, so dass die entsprechenden Kontakte lediglich als sekundäre, schwache attraktive Wechselwirkungen anzusehen sind. Die Art der primären Koordinationssphäre des Hg(1)-Atoms in β -AgHgSI entspricht der aus anderen quaternären Queck-

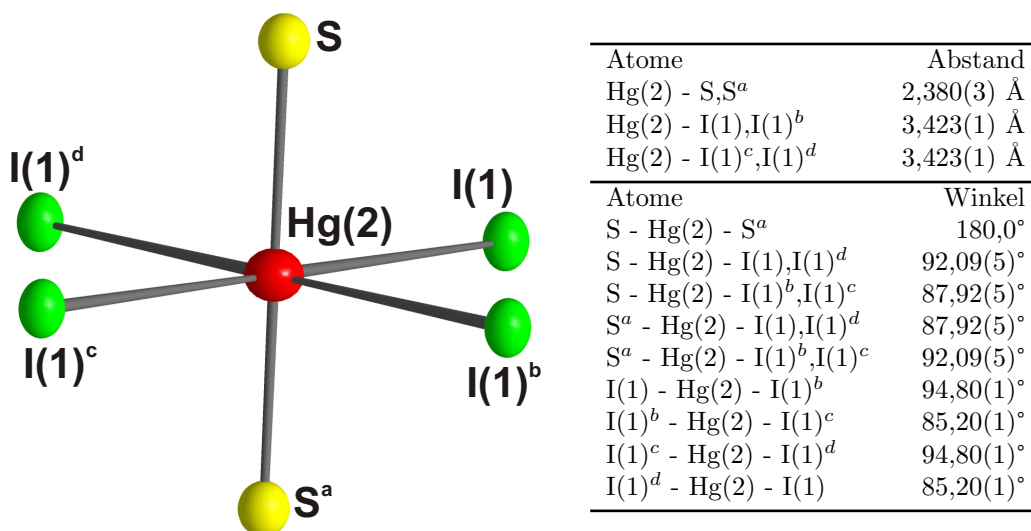
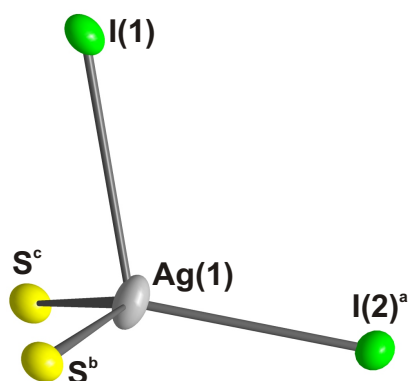


Abbildung 3.18: Koordinationssphäre des Hg(2)-Atoms in β -AgHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $-x, y, 1-z$; b: $-\frac{1}{2}+x, -y, 1-z$; c: $-\frac{1}{2}+x, 1-y, 1-z$; d: $x, 1+y, z$.

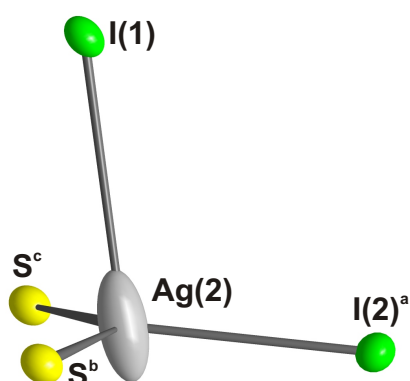
silber-sulfidhalogeniden bereits bekannten Umgebung. Eine ähnliche $[2+2+2]$ -Koordination wird ebenfalls in dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen α -AgHgSI beobachtet.

Das Quecksilberatom Hg(2) ist von zwei Schwefelatomen und vier Iodatommen I(1) ebenfalls verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Verzerrung des Oktaeders ist jedoch beim Hg(2) deutlich weniger ausgeprägt als beim zuvor beschriebenen Hg(1)-Atom. So ist die Koordination des Quecksilberatoms Hg(2) durch die beiden Schwefelatome vollständig linear. Die vier Abstände zwischen Hg(2) und I(1) sind alle gleich und auch die I(1)-Hg(2)-I(1)-Winkel sind nahezu rechtwinklig. Die Koordinationssphäre des Quecksilberatoms Hg(2) ist zusammen mit ausgewählten interatomaren Abständen und Bindungswinkeln in Abbildung 3.18 dargestellt. Auch hier liegen die Bindungslängen der Quecksilber-Schwefel-Kontakte mit 2,38 Å im Erwartungsbereich. Die Quecksilber-Iod-Kontakte sind wiederum mit einem Wert von 3,24 Å deutlich vergrößert.

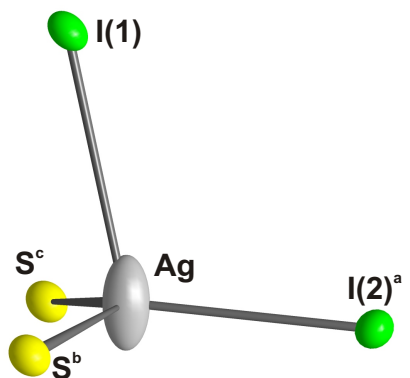
Erste Verfeinerungen der Kristallstruktur von β -AgHgSI lieferten für die Silberatome ungewöhnlich große thermische Auslenkungsparameter. Aus diesem Grund wurde für die Verbindung in weiteren Verfeinerungszyklen ein Strukturmodell mit einer Fehlordnung der Silberatome zugrunde gelegt. Mit diesem



Atome	Abstand
Ag(1) - S ^b ,S ^c	2,567(6) Å
Ag(1) - I(2) ^a	2,77(1) Å
Ag(1) - I(1)	3,04(1) Å
Atome	Winkel
S ^b - Ag(1) - S ^c	129,0(5)°
I(1) - Ag(1) - I(2) ^a	111,2(4)°
I(1) - Ag(1) - S ^b ,S ^c	93,5(2)°
I(2) ^a - Ag(1) - S ^b ,S ^c	112,1(2)°



Atome	Abstand
Ag(2) - S ^b ,S ^c	2,51(1) Å
Ag(2) - I(2) ^a	2,82(2) Å
Ag(2) - I(1)	3,27(2) Å
Atome	Winkel
S ^b - Ag(2) - S ^c	134,4(9)°
I(1) - Ag(2) - I(2) ^a	103,9(9)°
I(1) - Ag(2) - S ^b ,S ^c	89,3(5)°
I(2) ^a - Ag(2) - S ^b ,S ^c	112,3(5)°



Atome	Abstand
Ag - S ^b ,S ^c	2,536(2) Å
Ag - I(2) ^a	2,797(2) Å
Ag - I(1)	3,136(2) Å
Atome	Winkel
S ^b - Ag - S ^c	132,0(2)°
I(1) - Ag - I(2) ^a	107,85(6)°
I(1) - Ag - S ^b ,S ^c	91,9(1)°
I(2) ^a - Ag - S ^b ,S ^c	112,06(8)°

Abbildung 3.19: Koordinationssphäre des Ag-Atoms in β -AgHgSI. Die oberen beiden Abbildungen zeigen die Umgebung der Ag(1)- und Ag(2)-Lage im fehlgeordneten Strukturmodell, die untere Abbildung die Umgebung im ausgeordneten Modell. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: x, y, -1+z; b: -x, -1+y, 1-z; c: -x, y, 1-z.

Modell ergeben sich zwei teilbesetzte Silberlagen mit einem Abstand von 0,25 Å, die beide etwa zur Hälfte besetzt sind. Mit Hilfe dieses Strukturmodells ergaben sich für eines der beiden Silberatome deutlich kleinere thermische Auslenkungsparameter, während sie für das zweite Silberatom Ag(2) weiterhin vergrößert waren. Die Gütefaktoren wurden mit Hilfe des fehlgeordneten Strukturmodells merklich verbessert. Die Restelektronendichten innerhalb des Strukturmodells wurden durch die Annahme einer Silber-Fehlordnung ebenfalls deutlich verkleinert. Anzeichen für eine eventuelle Verzwillingung, die die ungewöhnlichen thermischen Auslenkungsparameter erklären könnte, wurden nicht beobachtet.

In Abbildung 3.19 ist die Koordinationssphäre der beiden teilbesetzten Silberlagen Ag(1) und Ag(2) dargestellt. Weiterhin ist die Koordinationsphäre des Silberatoms Ag aus dem nicht-fehlgeordneten Strukturmodell gezeigt. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind für alle drei Teilabbildungen aufgeführt. Die Silberatome sind von zwei Schwefelatomen und einem Iodatom der Sorte I(2) annähernd trigonal planar koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch ein weiteres Halogenatom I(1) zu einem stark verzerrten Tetraeder ergänzt. Die Silber-Schwefel-Abstände liegen mit Werten von etwa 2,5 Å bis 2,6 Å in der für ähnliche Verbindungen ermittelten Größenordnung. Vergleichbare Bindungslänge finden sich mit Werten von 2,50 Å bis 2,63 Å in α -Ag₂S [78]. Auch die Bindungslängen der Silber-Iod-Kontakte sind mit Werten von 2,8 Å bis 3,2 Å mit den Abständen in anderen Verbindungen vergleichbar. Hier lassen sich β -AgI (2,79 Å und 2,81 Å [76]) oder β -Ag₃SI (2,54 Å und 3,21 Å [77]) anführen.

Die beschriebenen Tetraeder sind über gemeinsame Halogenatome zu Tetraederdoppeln kantenverknüpft, was eine mögliche Erklärung zur Auslenkung der Silberatome aus den Tetraederzentren darstellt. Die durch die Kantenverknüpfung der Tetraeder hervorgerufenen geringen Silber-Silber-Abstände führen zu einer stärkeren Abstoßung der Kationen und so zu einer Verschiebung in Richtung einer Tetraederfläche.

Die Anordnung der Silberatome innerhalb der Kristallstruktur von β -AgHgSI unter Berücksichtigung der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Es ergibt sich eine bevorzugte Auslenkung der Silberatome in Richtung der benachbarten Tetraederlücken, die in der Abbildung durch Pfeile hervorgehoben ist. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine Fehlordnung der Silberatome innerhalb der Kristallstruktur von β -AgHgSI, wobei möglicherweise Anteile der Silberatome Positionen innerhalb der benachbarten Tetraederlücken besetzen. Genauere Untersuchungen hierzu wurden mittels gitterenergetischer Berechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abschnitt 3.3.4 beschrieben sind.

Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter erschien die Beweglichkeit der Silberatome innerhalb der Kristallstruktur möglich. Aus diesem Grund wurden an β -AgHgSI elektrische Leitfähigkeitsmes-

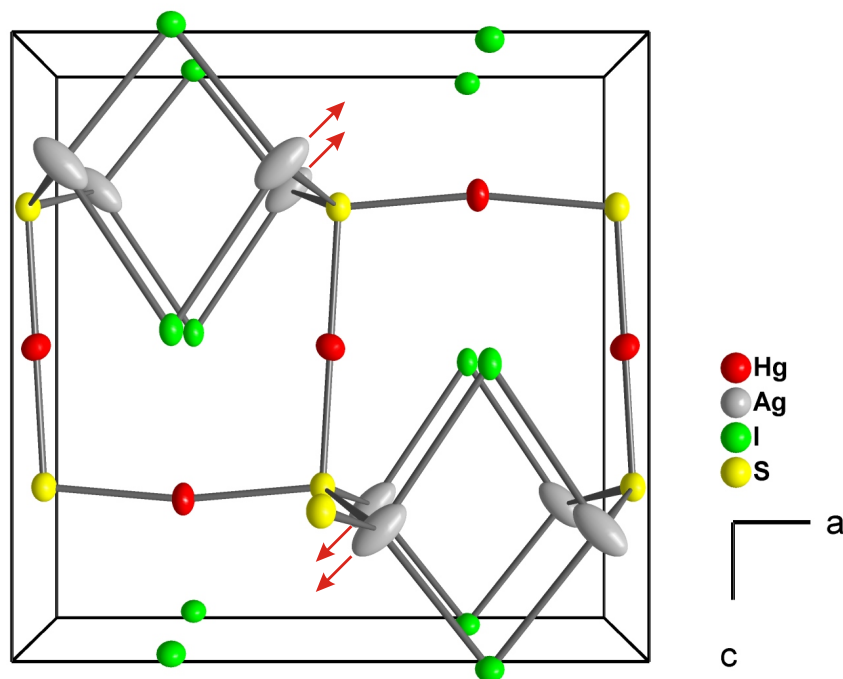


Abbildung 3.20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit perspektivischem Blick entlang [010] für das ausgeordnete Strukturmodell. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80%. Eine mögliche Fehlordnung der Silberatome sind durch Pfeile hervorgehoben.

sungen mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt. Hierzu wurde ein Pressling (Durchmesser 13 mm, Dicke 1 mm) der Substanz unter Argonatmosphäre mit einem *Impedanz Analyser HP4192 (Hewlett Packard)* mit blockierenden Elektroden aus Platin-Blech in einem Frequenzbereich von 100 Hz bis 500 kHz untersucht. Der beobachtete Temperaturbereich umfasste hierbei Werte zwischen 25 °C und 250 °C. Auf eine Untersuchung bei höheren Temperaturen wurde verzichtet, um eine Zersetzung der Substanz zu vermeiden (vgl. Abschnitt 3.3.6). Die ermittelten Leitfähigkeitswerte für β -AgHgSI ordnen die Substanz mit Werten von maximal $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ lediglich in den Bereich schlechter Ionenleiter ein. Die beobachtete Aktivierungsenergie betrug hierbei etwa $32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Schwefelatome in β -AgHgSI weisen eine verzerrt tetraedrische Koordination auf, die durch zwei Silberatome (bzw. vier teilbesetzte Silberlagen) und je ein Quecksilberatom der Sorten Hg(1) und Hg(2) gebildet wird. Die Schwefelatome sind hier aus dem Zentrum der Tetraeder in Richtung der durch die Silberatome und das Hg(1)-Atom aufgespannten Fläche verschoben. Die Bindungswinkel

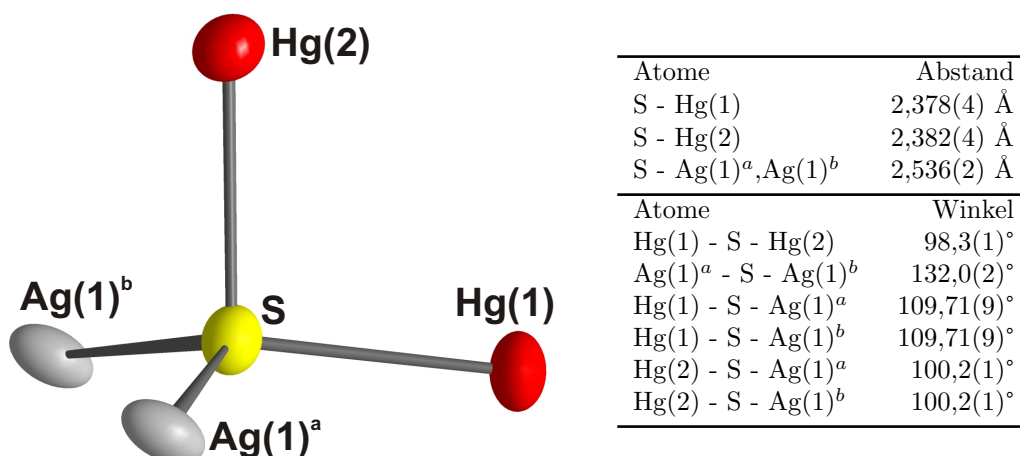


Abbildung 3.21: Koordinationssphäre des S-Atoms in β -AgHgSI. Die Ag(2)-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: -x, 1+y, 1-z; b: -x, y, 1-z.

und interatomaren Abstände liegen wie schon bei den Kationen beschrieben in der zu erwartenden Größenordnung. Abbildung 3.21 zeigt eine Darstellung der Koordinationssphäre zusammen mit ausgewählten Winkeln und Abständen. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 3.2 diskutierten α -AgHgSI weisen die Koordinationspolyeder der Schwefelatome bei β -AgHgSI geringere Verzerrungen der idealen Tetraedergestalt auf.

Zur Analyse des sterischen Anspruchs vorhandener einsamer Elektronenpaare in β -AgHgSI wurden ebenfalls Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion durchgeführt. Abbildung 3.22 zeigt die ELF für zwei verschiedene Isowerte im Bereich der Koordinationssphäre der Schwefelatome. Eine Berechnung der ELF für das fehlgeordnete Strukturmodell war aus programmtechnischen Gründen nicht möglich, so dass die Kristallstrukturdaten des ausgeordneten Modells verwendet wurden. Wie schon bei α -AgHgSI beobachtet zeigen sich deutliche Anzeichen für einen ausgeprägten p-Charakter der freien Elektronenpaare der Schwefelatome. Im Gegensatz zu anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen ist die Lokalisierung der Elektronenpaare und damit die Werte der ELF bei β -AgHgSI geringer ausgeprägt. Hieraus resultiert ein geringerer sterischer Anspruch der Elektronenpaare und damit eine geringere Verzerrung des Koordinationspolyeders. Inwieweit eine Einbeziehung der Silber-Fehlordnung in das Strukturmodell die Form der ELF ändert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht

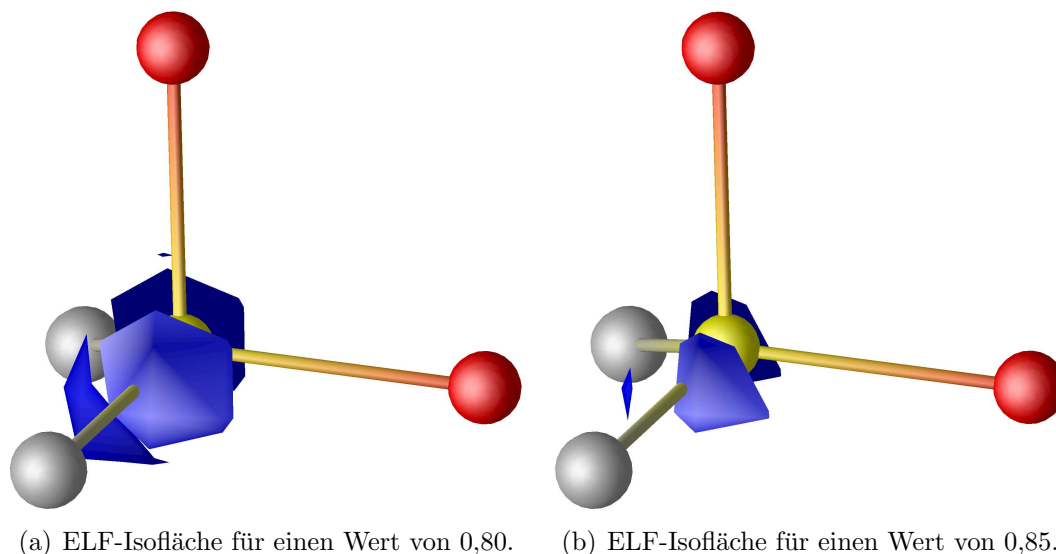


Abbildung 3.22: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Schwefelatome in β -AgHgSI. Schwefelatome sind gelb, Quecksilberatome rot und Silberatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.

ermittelt werden. Aufgrund der Position der zweiten Silberlage innerhalb der Kristallstruktur ist jedoch eine stärkere Verzerrung des Koordinationspolyeders der Schwefelatome zu erwarten. Dies würde wiederum für eine geringfügig stärkere Lokalisierung der freien Elektronenpaare der Schwefelatome in β -AgHgSI sprechen. In diesem Fall würde die ELF ähnliche Werte annehmen, wie sie schon bei α -AgHgSI beschrieben wurden.

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Iodatome in β -AgHgSI zeigen eine sehr unterschiedliche Koordinationssphäre. Bis zu einem Abstand von 3,2 Å ist das Iodatom I(1) lediglich von zwei Silberatomen (bzw. vier teilbesetzten Silberlagen) koordiniert, wobei der Abstand mit 3,14 Å gegenüber vergleichbaren Verbindungen deutlich vergrößert ist. Zusätzlich zu den beide genannten Silberatomen wird das Iodatom I(1) von vier Atomen der Sorte Hg(2) in einem Abstand von 3,42 Å annähernd quadratisch planar koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei weitere Quecksilberatome der Sorte Hg(1) in einem Abstand von 3,68 Å vervollständigt, wobei die beiden Hg(1)-Atome auf der den Silberatomen entgegengesetzten Seite der Hg(2)-Ebene liegen. Die Koordinationssphäre ist zusammen mit ausgewählten interatomaren Abständen und Bindungswinkeln in Abbildung 3.23 dargestellt.

Die Iodatome der Sorte I(2) sind von zwei Quecksilberatomen Hg(1) und zwei Silberatomen (bzw. vier teilbesetzten Silberlagen) verzerrt tetraedrisch koordiniert.

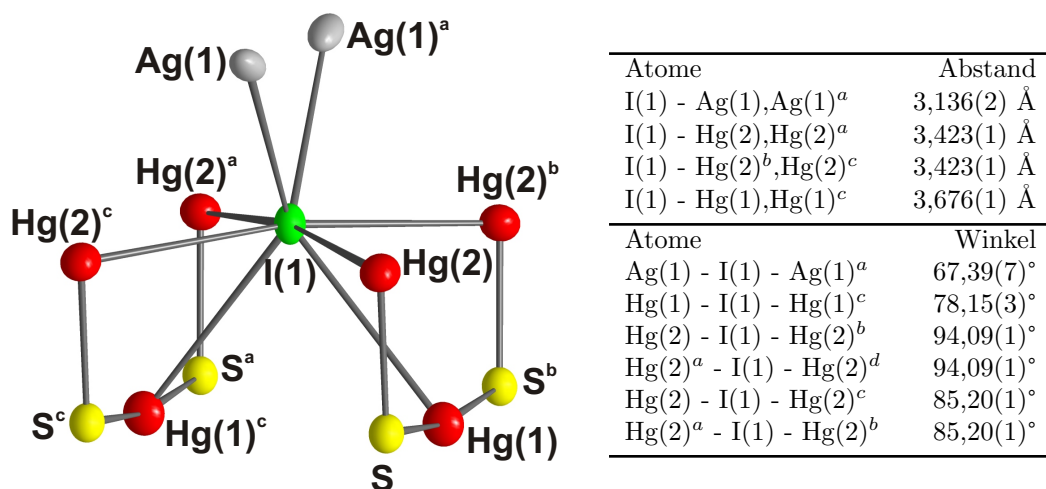


Abbildung 3.23: Koordinationssphäre des I(1)-Atoms in β -AgHgSI. Die Ag(2)-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}-x, -y, z$; b: $\frac{1}{2}-x, 1-y, z$; c: $x, -1+y, z$.

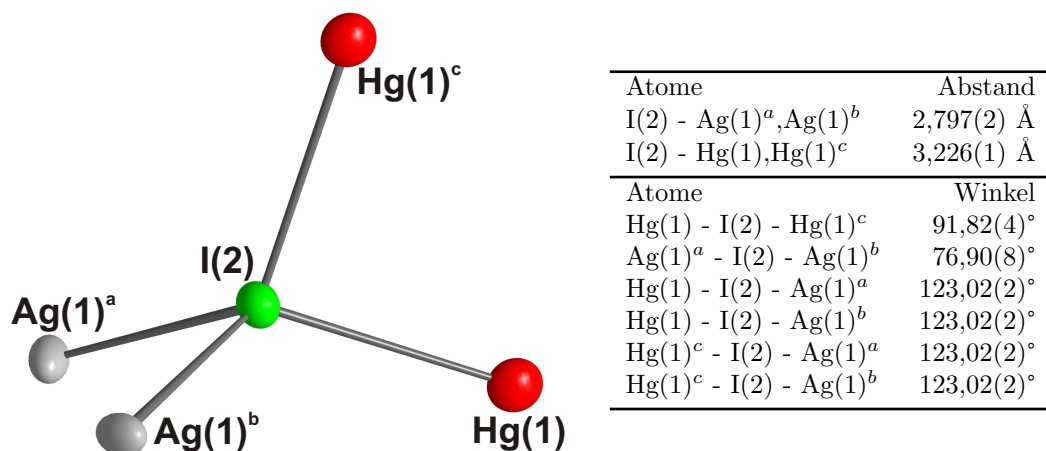


Abbildung 3.24: Koordinationssphäre des I(2)-Atoms in β -AgHgSI. Die Ag(2)-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 80 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}-x, -y, 1+z$; b: $x, y, 1+z$; c: $x, -1+y, z$.

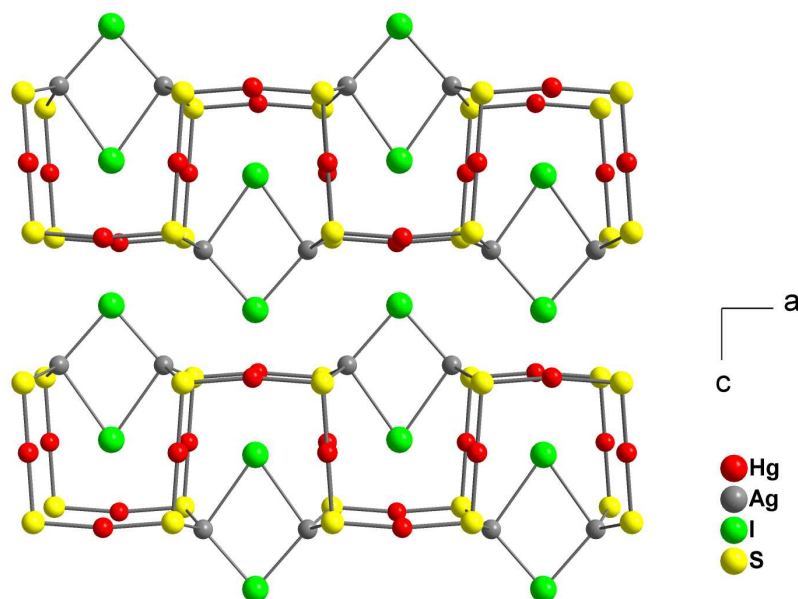


Abbildung 3.25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit perspektivischem Blick entlang [010]. Dargestellt ist die parallele Schichtung der Quecksilber-Schwefel-Ketten entlang der kristallographischen b-Achse. Auf die Darstellung der Silberfehlordnung wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

niert, wobei die vorliegenden Winkel sehr stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Die Koordinationssphäre ist zusammen mit ausgewählten Bindungswinkeln und interatomaren Abstände in Abbildung 3.24 wiedergegeben. Wie schon bei den Kationen erläutert liegen die interatomaren Abstände im Bereich der entsprechenden binären Iodide oder vergleichbarer Verbindungen.

Betrachtet man zunächst die Quecksilber-Schwefel-Teilstruktur in β -AgHgSI, so ergeben sich wie bereits oben erwähnt Quecksilber-Schwefel-Ketten in einer burgzinnenartigen Anordnung. Die Ketten verlaufen entlang der kristallographischen a-Achse und bilden Schichten parallel zur (101)-Ebene. Die Stapelung dieser HgS-Ebenen erfolgt hierbei in jeder neuen Schicht entsprechend der vorhergehenden, wodurch sich eine parallele Anordnung der Quecksilber-Schwefel-Ketten ergibt. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur in Abbildung 3.25 zeigt in einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen b-Achse diese Anordnung innerhalb zweier dieser Schichten.

Der Aufbau der Quecksilber-Schwefel-Ketten erfolgt durch die zwei kristallographisch unterschiedlichen Quecksilberatome Hg(1) und Hg(2) sowie ein Schwefelatom S. Hierbei verlaufen die oben beschriebenen Schwefel-Quecksilber-Schwe-

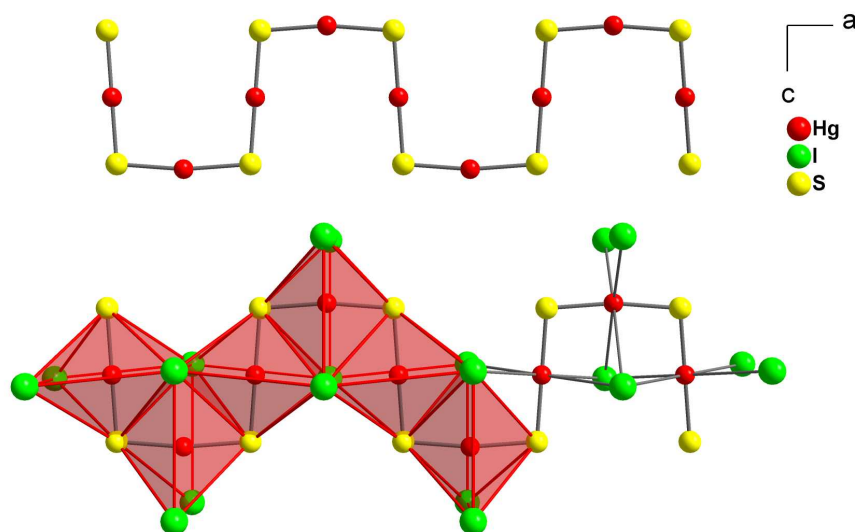


Abbildung 3.26: Darstellung der Quecksilber-Koordination in β -AgHgSI. Die obere Quecksilber-Schwefel-Kette zeigt die Anordnung von Quecksilber und Schwefel ohne umgebende Iodatome, die untere Kette beschreibt die Anordnung und die Verknüpfung der verzerrten HgS_2I_4 -Oktaeder.

fel-Bindungsachsen für das Hg(1) parallel zur kristallographischen a-Achse und für das Hg(2) nahezu parallel zur kristallographischen c-Achse. Durch die Erweiterung der Koordinationssphäre um die vier umgebenden Iodatome ergeben sich aus den planaren HgS-Ketten Stränge verzerrter flächenverknüpfter Oktaeder, die untereinander über gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind. Abbildung 3.26 zeigt jeweils eine Quecksilber-Schwefel-Kette ohne und mit umgebende Iodatome. In der unteren Kette ist die beschriebene Oktaederverknüpfung dargestellt.

Die Koordinationssphären der Silberatome bilden über gemeinsame Iodatome verbundene kantenverknüpfte Tetraeder. Die so gebildeten Tetraederdoppel sind entlang der kristallographischen b-Achse über gemeinsame Ecken zu eindimensional unendlichen Tetraederdoppelsträngen miteinander verknüpft.

Eine Betrachtung der Anionenteilstruktur zeigt, dass die Schwefel- und Iodatome in β -AgHgSI zusammen das Motiv einer verzerrten hexagonalen Kugelpackung bilden. Hierbei ist zu beachten, dass die hexagonalen Schichten gegeneinander versetzt angeordnet sind, so dass sich eine Abweichung von einer hexagonal dichtesten Anordnung ergibt. Die Anionen-anordnung innerhalb der Ebenen entspricht dem in Abbildung 1.5 gezeigten 0-0-Muster aus ungewinkelten Reihen von Iod- Schwefelatomen. Die Ebenen sind in Richtung [101] innerhalb der

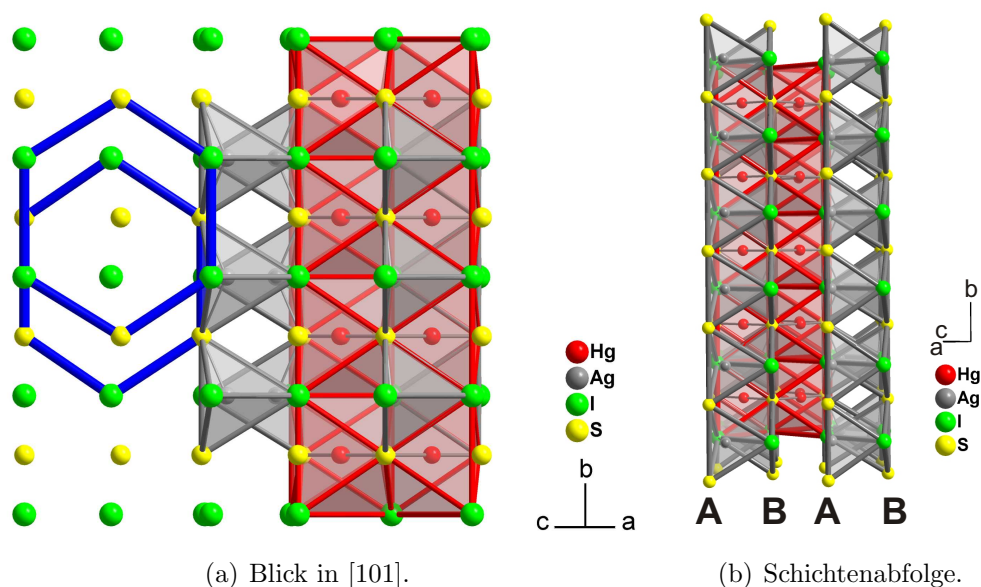


Abbildung 3.27: Darstellung der hexagonalen Anionenordnung in β -AgHgSI. Die hexagonalen Schichten sind im linken Teil der Abbildung durch blaue Linien hervorgehoben. Im rechten Teil der Abbildung sind die Koordinationssphären der Silber- und Quecksilberatome als Polyeder eingezeichnet.

Kristallstruktur gestapelt. Eine Darstellung der hexagonalen Anordnung ist in Abbildung 3.27 wiedergegeben. Die hexagonalen Anionenschichten sind durch blaue Linien verdeutlicht.

3.3.4 Gitterenergetische Betrachtungen

Die Silberatome in β -AgHgSI sind verzerrt tetraedrisch von je zwei Schwefel- und zwei Iodatomen umgeben. Jeweils zwei dieser Tetraeder sind über gemeinsame Halogenatome miteinander kantenverknüpft. Diese Anordnung ist aufgrund eines geringeren Silber-Silber-Abstandes in vielen Fällen energetisch ungünstiger, als eine allseitige Eckenverknüpfung der Koordinationsspolyeder [92]. Da weiterhin für die Silberatome ungewöhnlich große thermische Auslenkungsparameter ermittelt wurden, wurde ein gitterenergetischer Vergleich zwischen der ermittelten Kristallstruktur von β -AgHgSI und einer hypothetischen Kristallstruktur von β -AgHgSI durchgeführt. Innerhalb der hypothetischen Kristallstruktur wurde durch eine Verschiebung der Silberatome entsprechend dem in Abbildung 3.20 dargestellten Modell eine allseitige Eckenverknüpfung der Koordinationsspolyeder angenommen. Zu diesem Zweck wurden die kristallographischen Daten

Tabelle 3.13: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in β -AgHgSI im Raumgruppentyp $P1$ (Nr. 1) und geänderte Silberpositionen zur Erzeugung einer Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder.

<i>Originaldaten (kantenverknüpfte Tetraeder)</i>				
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z
Hg(1)	1a	0,2500	0,5000	0,7587
Hg(2)	1a	0,7500	0,5000	0,2413
Hg(3)	1a	0,0000	0,5000	0,5000
Hg(4)	1a	0,5000	0,5000	0,5000
Ag(1)	1a	0,0688	0,0000	0,2060
Ag(2)	1a	0,4312	0,0000	0,2060
Ag(3)	1a	0,5688	0,0000	0,7940
Ag(4)	1a	0,9312	0,0000	0,7940
I(1)	1a	0,2500	0,0000	0,4730
I(2)	1a	0,7500	0,0000	0,5270
I(3)	1a	0,2500	0,0000	0,9920
I(2)	1a	0,7500	0,0000	0,0080
S(1)	1a	0,0166	0,5000	0,7407
S(2)	1a	0,4834	0,5000	0,7407
S(3)	1a	0,5166	0,5000	0,2593
S(4)	1a	0,9834	0,5000	0,2593
<i>Geänderte Silberpositionen (eckenverknüpfte Tetraeder)</i>				
Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z
Ag(1)	1a	0,1250	0,0000	0,2500
Ag(2)	1a	0,5000	0,0000	0,1250
Ag(3)	1a	0,6250	0,0000	0,7500
Ag(4)	1a	0,0166	0,0000	0,7500

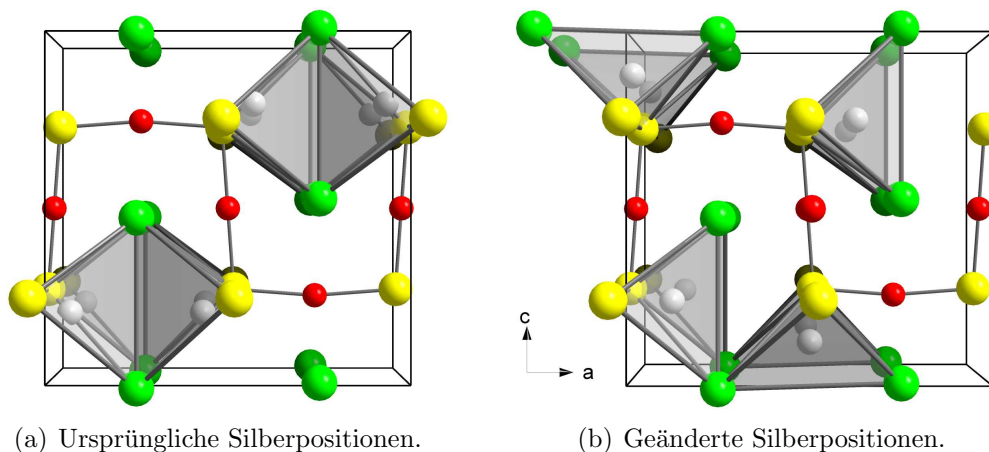


Abbildung 3.28: Ausschnitte der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit ursprünglichen und geänderten Silberpositionen. Die Koordinationspolyeder der Silberatome sind grau hervorgehoben.

Tabelle 3.14: Gitterenergieberechnungen zu β -AgHgSI.

<i>Originaldaten (kantenverknüpfte Tetraeder)</i>				
Madelungfaktor :		7,1514		
Coulombanteil der Gitterenergie :		4181,28 kJ·mol ⁻¹		
Atom	min. Abstand [pm]	MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	*MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	¹ MAPLE [kJ·Å·mol ⁻¹]
Hg(1)	238	369,26	92,32	219,30
Hg(2)	238	369,26	92,32	219,31
Hg(3)	238	332,28	83,07	197,34
Hg(4)	238	332,28	83,07	197,33
Ag(1)	254	126,41	126,48	300,29
Ag(2)	254	126,41	126,48	300,29
Ag(3)	254	126,41	126,41	300,29
Ag(4)	254	126,41	126,41	300,29
S(1)	238	427,57	106,89	253,94
S(2)	238	427,57	106,89	253,94
S(3)	238	427,57	106,89	253,93
S(4)	238	427,57	106,89	253,93
I(1)	321	118,22	118,22	280,84
I(2)	321	118,22	118,22	280,84
I(3)	280	70,03	70,03	166,36
I(4)	280	70,03	70,03	166,36
<i>Geänderte Silberpositionen (eckenverknüpfte Tetraeder)</i>				
Madelungfaktor :		7,0876		
Coulombanteil der Gitterenergie :		4143,95 kJ·mol ⁻¹		
Atom	min. Abstand [pm]	MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	*MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	¹ MAPLE [kJ·Å·mol ⁻¹]
Hg(1)	238	360,02	90,00	213,81
Hg(2)	238	367,16	91,79	218,06
Hg(3)	238	341,47	85,37	202,80
Hg(4)	238	341,27	85,32	202,68
Ag(1)	254	117,44	117,44	278,98
Ag(2)	268	125,44	125,44	297,99
Ag(3)	254	119,52	119,52	283,93
Ag(4)	264	123,62	123,62	293,68
S(1)	238	419,31	104,83	249,03
S(2)	238	416,45	104,11	247,33
S(3)	238	418,74	104,69	248,69
S(4)	238	415,62	103,90	246,84
I(1)	254	119,49	119,49	283,87
I(2)	254	117,55	117,55	279,26
I(3)	264	81,78	81,78	194,28
I(4)	279	74,92	74,92	177,98

Tabelle 3.15: Gitterenergieberechnungen zu β -AgHgSI. Vergleich mit ausgewählten Edukten sowie mit α -AgHgSI.

Atom	min. Abstand [pm]	MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	*MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	¹ MAPLE [kJ·Å·mol ⁻¹]
β-AgI	Coulombanteil der Gitterenergie:			809,06 kJ·mol ⁻¹
Ag	280	96,64	96,64	270,34
I	280	96,64	96,64	270,34
γ-AgI	Coulombanteil der Gitterenergie:			808,98 kJ·mol ⁻¹
Ag	281	96,63	96,63	271,76
I	281	96,63	96,63	271,76
β-HgS	Coulombanteil der Gitterenergie:			3579,24 kJ·mol ⁻¹
Hg	254	427,53	106,88	271,76
S	254	427,53	106,88	271,76
α-AgHgSI	Coulombanteil der Gitterenergie:			4224,47 kJ·mol ⁻¹
Hg	235	375,77	93,94	220,82
Ag	256	117,14	117,14	275,35
I	275	91,20	91,20	214,38
S	235	425,08	106,27	249,80

von β -AgHgSI in den Raumgruppentyp $P1$ (Nr. 1) transformiert wodurch sich die in Tabelle 3.13 angegebenen relativen Ortsgkoordinaten für die Atome innerhalb der Elementarzelle ergaben. Hierbei wurden die bei 295 K für das ausgeordnete Strukturmodell ermittelten Werte zugrunde gelegt. Für die Erzeugung der hypothetischen Struktur wurden die Ortskoordinaten der Silberatome auf die ebenfalls in Tabelle 3.13 angegebenen Werte geändert. Auf diese Weise erhalten die Silberatome Positionen in den Zentren von S_2I_2 -Tetraedern, die allseitig über gemeinsame Ecken verknüpft sind. Die Ortskoordinaten der restlichen Atome innerhalb der Elementarzelle wurde beibehalten. Ein Vergleich der beiden Kristallstrukturen im Hinblick auf die Verknüpfung der Koordinationspolyeder der Silberatome ist in Abbildung 3.28 gezeigt. Die Ergebnisse der gitterenergetischen Berechnungen mit dem Computerprogramm *MAPLE* [46] sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

Die Betrachtung der ¹MAPLE- und *MAPLE-Werte belegt eine relativ ausgewogene Verteilung der Beiträge zum Madelunganteil der Gitterenergie, wobei die Unterschiede bei der hypothetischen Kristallstruktur geringer ausfallen, als beim mittels der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Modell. Alle beobachteten Werte liegen im auch in den Edukten und in α -AgHgSI beobachteten Größenbereich (vgl. Tabelle 3.15). Der Vergleich der Madelunganteile der Gitterenergie beider Kristallstrukturen bestätigt das anhand der Röntgenstrukturanalyse entwickelte Strukturmodell. Die Strukturvariante mit einer vollständigen Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder der Silberatome ist um etwa 0,9% energetisch ungünstiger, als eine Kristallstruktur mit kantenverknüpften Tetraedern.

Die nur geringe Abweichung der beiden Energiewerte lässt jedoch eine vereinzelte Bildung von Bereichen mit der angenommenen Anordnung der Silberatome in eckenverknüpften Tetraedern möglich erscheinen. Diese Tatsache wäre ebenfalls eine Erklärung für die bei den Silberatomen ermittelte auffällige Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter.

3.3.5 Vergleich der Kristallstruktur von β -AgHgSI mit bereits bekannten Verbindungen

Im Gegensatz zu α -AgHgSI finden sich in der Literatur keine Berichte, die Hinweise auf die Existenz und Eigenschaften von β -AgHgSI geben. Ein direkter Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit früheren Arbeiten ist also nicht möglich.

Zur Einordnung der Kristallstruktur von β -AgHgSI in den Literaturkontext liefert das von *E.H. Carlson* synthetisierte und von *S. Āurovič* strukturell charakterisierte γ -Hg₃S₂Cl₂ eine gute Vergleichsmöglichkeit [93, 94]. Die Autoren beschreiben die Kristallstruktur dieser Verbindung als eine Order-Disorder-Struktur mit diffusen Streifen im Röntgenbeugungsbild. Eine Beschreibung der Realstruktur sowie die Zuordnung eines Raumgruppentyps ist aufgrund der auftretenden Fehlordnungen nicht möglich. Eine ausschließliche Betrachtung der scharfen Reflexe im Beugungsbild liefert eine gemittelte Kristallstruktur von γ -Hg₃S₂Cl₂ mit orthorhombischer Symmetrie. Die Verbindung kristallisiert demnach in der Raumgruppe *Pbmm* mit $a=9,328$ Å, $b=8,410$ Å und $c=4,541$ Å und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Raumgruppentyp *Pbmm* entspricht hierbei einer Nicht-Standardaufstellung (cab) des Raumgruppentyps *Pmma*. Zur besseren Vergleichbarkeit wird in den folgenden Betrachtungen die Elementarzelle in die Standardaufstellung transformiert. Die Transformationmatrix lautet hierbei zeilenweise $(0 \ \bar{1} \ 0, 0 \ 0 \ \bar{1}, 1 \ 0 \ 0)$. Zusätzlich erfolgt eine Verschiebung um $y+\frac{1}{2}$. Die transformierten Lageparameter sind Tabelle 3.16 den Originaldaten gegenübergestellt und mit denen von β -AgHgSI verglichen. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen wurden in der Tabelle einige Atomlagen durch symmetrieäquivalente Lagen ersetzt.

Vergleichende Strukturausschnitte von γ -Hg₃S₂Cl₂ und β -AgHgSI sind in Abbildung 3.29 dargestellt. In der Kristallstruktur des ternären Quecksilber(II)-sulfidchlorids existieren drei kristallographisch unabhängige Quecksilberlagen, von denen die vierzählige Lage des Hg(2) nur halb besetzt ist. Diese Lage entspricht im β -AgHgSI der Position der Silberatome. Die beiden verbleibenden Quecksilberatome Hg(1) und Hg(2) bilden zusammen mit dem Schwefelatom die ebenfalls burgzinnenartig angeordnete Quecksilber-Schwefel-Kette. Hierbei ist zu bemerken, dass diese Kette in β -AgHgSI deutlich geringeren Deformationen unterliegt als in γ -Hg₃S₂Cl₂. Die Verknüpfung der parallel verlaufenden Ketten

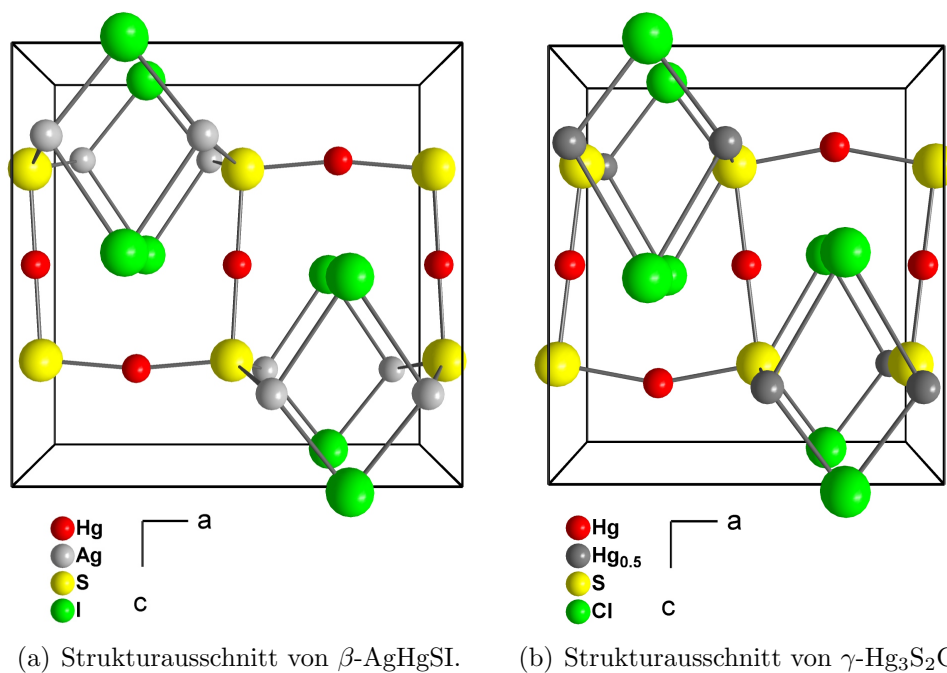


Abbildung 3.29: Vergleich der Kristallstruktur von $\beta\text{-AgHgSI}$ und der transformierten Kristallstruktur von $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ mit einem Blick entlang der kristallographischen b-Achse. Die teilbesetzten Quecksilberlagen in $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ sind grau hervorgehoben.

Tabelle 3.16: Lageparameter von $\beta\text{-AgHgSI}$ und $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$. Symmetrieeoperationen sind mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet. Hierbei gilt: $a = (-\frac{1}{2}+x, 1-y, 1-z)$, $b = (-\frac{1}{2}+x, -y, 1-z)$ und $c = (-x, y, 1-z)$.

$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$							
Atom	Wyckoff-Symbol	Originaldaten [94]			Transformierte Daten		
		x	y	z	x	y	z
Hg(1)	2d	1/2	0	0	0	1/2	1/2
Hg(2)	4i	0,2218	-0,0528	1/2	0,0528	0	0,2218
Hg(3)	2f	0,1987	1/4	0	-1/4	1/2	0,1987
Cl(1)	2e	0,4708	1/4	1/2	-1/4	0	0,4708
Cl(2)	2e	0,0162	1/4	1/2	-1/4	0	0,0162
S(1)	4j	0,2471	-0,0345	0	0,0345	1/2	0,2471
$\beta\text{-AgHgSI}$ (Modell A bei 295 K)							
					x	y	z
Hg(2)	2d				0	1/2	1/2
Ag	4i				0,0688	0	0,2060
Hg(1) ^a	2f				-1/4	1/2	0,2413
I(1) ^b	2e				-1/4	0	0,5270
I(2) ^b	2e				-1/4	0	0,0080
S ^c	4j				-0,0165	1/2	0,2593

erfolgt über die teilbesetzte Hg(2)-Position. Die Kristallstruktur der Verbindung β -AgHgSI lässt sich somit direkt aus der gemittelten Struktur von γ -Hg₃S₂Cl₂ herleiten, indem man die mit zweiwertigen Quecksilberatomen halbbesetzte Lage vollständig mit einem einwertigen Silberatom besetzt.

3.3.6 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung einer eventuelle Phasenumwandlung zwischen den beiden Modifikationen von AgHgSI wurden thermoanalytische Messungen an β -AgHgSI durchgeführt.

Die DTA-Messungen wurden unter Argonatmosphäre mittels einer *STA 409C*-Anlage (*Netzsch*) von Herrn Dr. R. Niewa am *Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe* in Dresden durchgeführt. Als Probengefäße dienten selbstgefertigte Tiegel aus Quarzglas. Die Messkurven sind in Abbildung 3.30 wiedergegeben. In Abbildung 3.31 ist eine nachträglich durchgeführte Messung des besonders relevanten Temperaturbereichs dargestellt.

Im untersuchten Temperaturbereich lassen sich für β -AgHgSI drei endotherme Messsignale beobachten. Das erste, nur sehr schwach ausgeprägte Signal tritt bei einer Temperatur von 273 °C auf und ist der Phasenumwandlung von β -AgHgSI nach α -AgHgSI zuzuordnen. Diese Tatsache ließ sich durch eine röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung des Umwandlungsproduktes nach Abschluss der DTA-Messung bestätigen. Weiteres Aufheizen der Probe führte bei einer Temperatur von 306 °C zur Zersetzung von α -AgHgSI in Silber(I)-iodid und Quecksilber(II)-sulfid. Auch die Produkte dieser Umwandlung ließen sich röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisieren. Das dritte Messereignis bei einer Temperatur von 336 °C lässt sich der beginnenden Zersetzung von Quecksilber(II)-sulfid zuordnen. Die beobachtete Zersetzungstemperatur liegt dabei etwa im Bereich der in der Literatur genannten Werte [7], wobei anzumerken ist, dass der Zersetzungspunkt von Quecksilbersulfid von verschiedenen Autoren mit stark unterschiedlichen Werten beziffert wurde. Eine zusätzliche Veränderung der Zersetzungstemperatur durch die Gegenwart der neben HgS noch im Tiegel vorhandenen Substanzen wie z.B. AgI ist ebenfalls nicht auszuschließen.

Der Mechanismus der Phasenumwandlung zwischen β -AgHgSI und α -AgHgSI konnte bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht ermittelt werden. Beide Kristallstrukturen weisen durch eine hexagonale Anordnung sehr ähnliche Anionenteilgitter auf. Die Unterschiede der beiden Teilstrukturen in Form und Stapelung der hexagonalen Anionenschichten können durch geringe Verschiebungen innerhalb des Anionengitters aufgehoben werden. Eine Betrachtung der Quecksilberumgebungen zeigt andererseits signifikante Unterschiede bei den Verknüpfungsmustern innerhalb der Oktaederstränge. Während in α -AgHgSI eine all-trans-Flächenverknüpfung der Oktaeder vorliegt, werden die Oktaeder in β -AgHgSI über gemeinsame Flächen in Form einer alternierenden cis-trans-Abfolge verknüpft. Diese

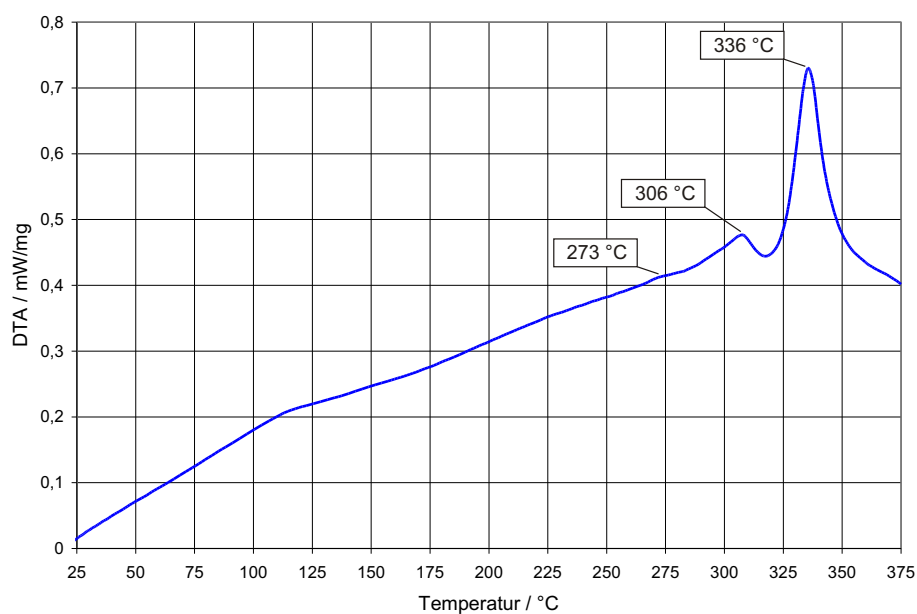


Abbildung 3.30: Differenzthermoanalyse von β -AgHgSI. Darstellung der Aufheizkurve im Temperaturbereich von 25 °C bis 375 °C. Messsignale in positiver Richtung sind endotherm.

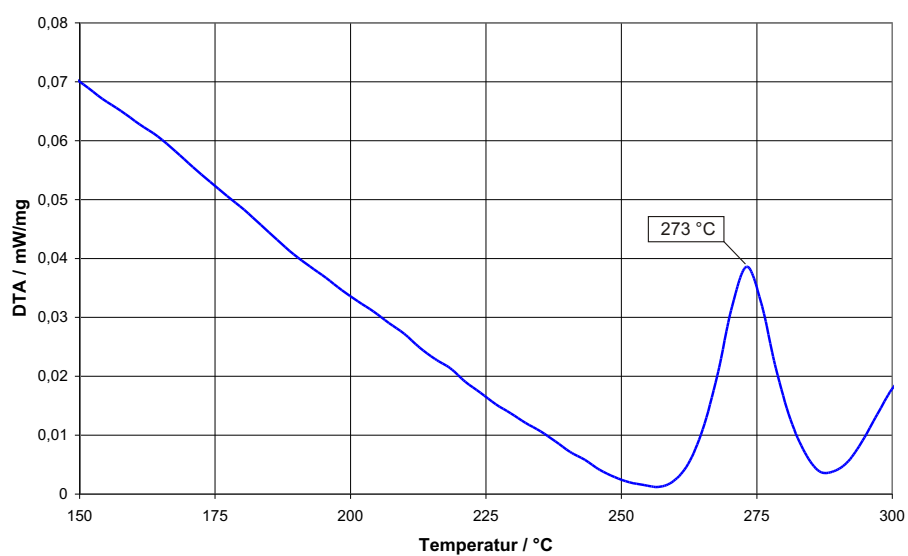


Abbildung 3.31: Differenzthermoanalyse von β -AgHgSI. Detailmessung im Bereich der Phasenumwandlung von β -AgHgSI zu α -AgHgSI. Messsignale in positiver Richtung sind endotherm.

Unterschiede der Polyederanordnungen weisen darauf hin, dass die Phasenumwandlung zwischen α -AgHgSI und β -AgHgSI nur unter deutlichen Veränderungen der Kristallstruktur realisierbar ist.

3.3.7 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weitergehenden Charakterisierung von β -AgHgSI wurden FT-IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Das FT-IR-Spektrum ist in Abbildung 3.32 gezeigt. Das in Abbildung 3.33 gezeigte Raman-Spektrum wurde unter Verwendung eines Argon-Lasers der Erregerwellenlänge $\lambda=647,10$ nm angefertigt.

Im Raman-Spektrum von β -AgHgSI zeigen sich neben den bei kleinen Wellenzahlen auftretenden Gitterschwingungen vier Linien. Hiervon werden die Signale bei 295 cm^{-1} und 343 cm^{-1} der symmetrischen und asymmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zugeordnet [85], während die Linien bei 218 cm^{-1} und 255 cm^{-1} einer Ag-I- bzw. einer Ag-S-Valenzschwingung zuzuordnen sind [86, 87].

Im FT-IR-Spektrum ist die Bande bei 343 cm^{-1} der asymmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuzuordnen, während das Signal bei 356 cm^{-1} durch eine Deformationsschwingung der I-Hg-S-Gruppe hervorgerufen wird [88]. Die Banden bei 231 cm^{-1} und 148 cm^{-1} sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Hg-I-Valenzschwingungen zuzuschreiben. Das Messsignal bei 312 cm^{-1} konnte keiner Schwingung zugeordnet werden.

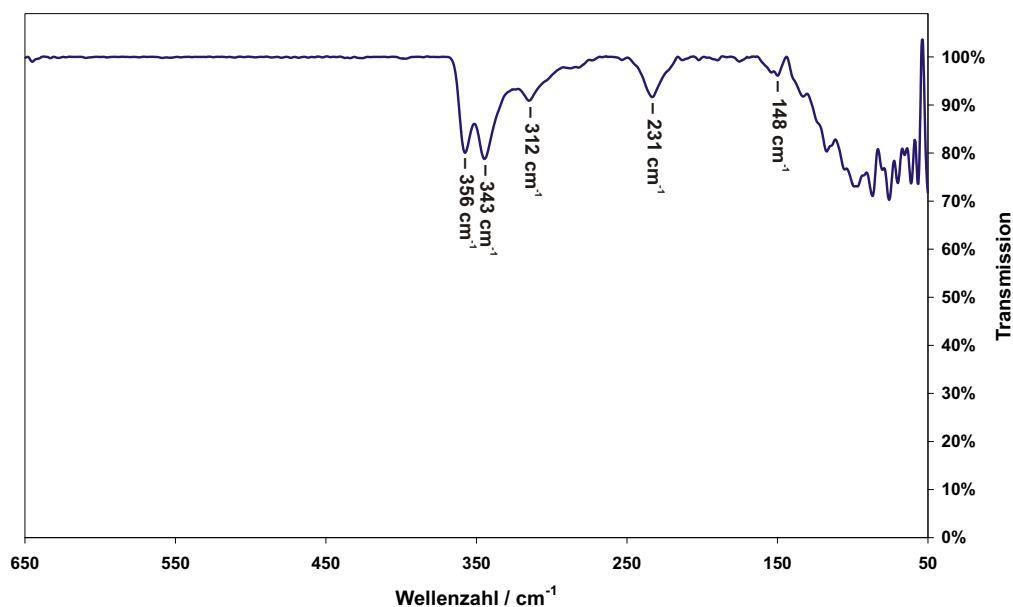
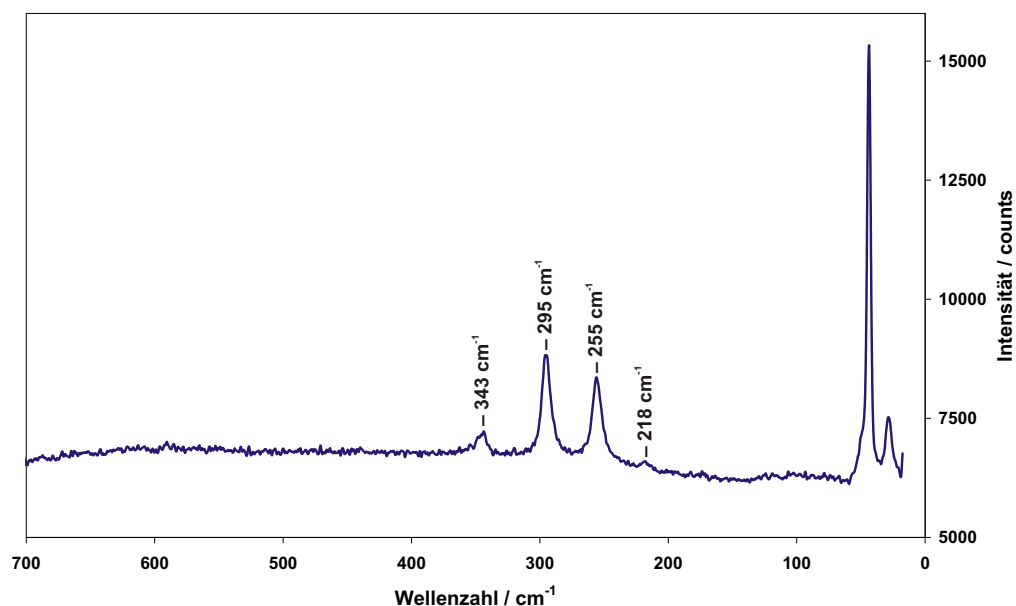


Abbildung 3.32: FT-IR-Spektrum von β -AgHgSI.

Abbildung 3.33: Raman-Spektrum von β - AgHgSI .

3.4 Die Verbindung Ag_2HgSI_2

3.4.1 Darstellungsmethode

Die Synthese von Ag_2HgSI_2 erfolgte durch feststoffchemische Umsetzung von Silberiodid mit schwarzem Quecksilbersulfid (Metacinnabarit). Zu diesem Zweck wurden 534,9 mg (2,28 mmol) AgI (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) und 265,1 mg (1,14 mmol) β - HgS (p.a., Aldrich) in dem Achateinsatz einer Kugelmühle für 5 Stunden bei 50 Umdrehungen pro Minute vermahlen. Zur Überprüfung auf mechanochemische Reaktionen in der Mühle wurde das so behandelte Eduktgemenge abschließend pulverdiffraktometrisch untersucht, wobei in keinem der durchgeführten Experimente eine Umwandlung beim Mahlvorgang festgestellt werden konnte. Die Umsetzung des Eduktgemenges erfolgte in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 120 °C in einem Zeitraum von 110 Tagen. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur konnte Ag_2HgSI_2 in Form von gelbem, mikrokristallinem Pulver erhalten werden.

Die Darstellung von Ag_2HgSI_2 auf dem Wege der Solvothermalsynthese gelang in keinem der durchgeführten Experimente. Die feststoffchemische Umsetzung von Silberiodid und rotem Quecksilbersulfid (α - HgS , Zinnober) im molaren Verhältnis von 2:1 lieferte auch nach längeren Reaktionszeiten keine phasenreinen Präparate.

3.4.2 Röntgenstrukturanalyse

Da in keinem der durchgeführten Experimente für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von Ag_2HgSI_2 synthetisiert werden konnten, musste die Strukturanalyse anhand von Röntgenpulvermethoden erfolgen. Die Messungen wurden mittels eines automatischen Pulverdiffraktometers *PW1050* (*Philips*) durchgeführt. Die Intensitätsdaten konnten unter Verwendung der Programme *ITO* [25] und *Treor90* [26] indiziert werden. Durch eine Analyse der Reflexindizes der beobachteten Reflexe konnte mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) ermittelt werden. Die Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2 konnte mit dem Programmpaket *EXPO* [95, 96] bestimmt und teilweise verfeinert werden. Die weitere *Rietveld*-Verfeinerung wurde mit dem Programm *GSAS* durchgeführt [97].

Die auf diese Weise bestimmten kristallographischen Daten von Ag_2HgSI_2 sowie Einzelheiten zur Datenerfassung und zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst. In Abbildung 3.34 ist eine vergleichende Darstellung der gemessenen Intensitäten mit den aus den Strukturdaten berechneten Werten gezeigt. Tabelle 3.18 zeigt die relativen Ortskoordinaten der Atome sowie die isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Auf eine anisotrope Verfeinerung der thermischen Auslenkungsparameter musste aufgrund der geringen Datenmenge verzichtet werden. Die Tabellen 3.19 und 3.20 enthalten ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in Ag_2HgSI_2 .

3.4.3 Diskussion der Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2

Die Verbindung Ag_2HgSI_2 kristallisiert in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [98]. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur ist in Abbildung 3.35 wiedergegeben. Die Darstellung zeigt einen perspektivischen Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

Die Quecksilberatome werden in Ag_2HgSI_2 wie schon in den zuvor diskutierten quaternären Quecksilbersulfidhalogeniden von zwei Schwefelatomen nahezu linear koordiniert. Die interatomaren Abstände zu den beiden Schwefelatomen betragen 2,38 Å und 2,52 Å. Die Abstände sind damit geringfügig größer als in den zuvor beschriebenen Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden, liegen aber noch im Wertebereich anderer Quecksilber-Schwefel-Verbindungen. So beträgt der Hg-S-Abstand in Ag_2HgS_2 2,38 Å [74], in Al_2HgS_4 beträgt er 2,52 Å [18]. Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch vier Iodatome vervollständigt, die eine nahezu planare Ebene senkrecht zur Quecksilber-Schwefel-Bindungsachse aufspannen. Hierdurch ergibt sich für das Quecksilberatom eine verzerrt oktaedrische Koordination. Die Quecksilber-Iod-Abstände liegen mit 3,38 Å und 3,59 Å wie schon bei den beiden Modifikationen von AgHgSI deutlich über den Literaturwerten für Quecksilber-Iod-Bindungen von 2,7 Å bis

Tabelle 3.17: Kristallographische Daten von Ag_2HgSI_2 und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	Di-Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfid-di-iodid
Summenformel	Ag_2HgSI_2
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$Cmc2_1$ (Nr. 36)
Elementarzellenparameter	a = 13,8435(6) Å b = 7,4697(3) Å c = 7,1029(3) Å
Volumen der Elementarzelle	734,49 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	6,35 g·cm ⁻³
gemessene Dichte	6,34(1) g·cm ⁻³
Farbe	gelb
Pulverdiffraktometer	PW1050 (<i>Philips</i>)
Röntgenstrahlung	Kupfer-K α ($\lambda=1,54178$ Å)
Meßbereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 90,0^\circ$
Schrittweite	0,02°
Messzeit pro Step	14 s
Lösungsverfahren	Direkte Methoden (<i>SIRPOW92</i>)
Zahl der Messpunkte	4160
Zahl der Reflexe	47
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>GSAS</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	41
Gütefaktoren :	
R_p	5,67 %
wR_p	7,33 %
nach Untergrundkorrektur :	
R_p	5,59 %
wR_p	6,96 %

Tabelle 3.18: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der isotropen thermischen Auslenkung $U_{iso}/\text{\AA}^2$ in Ag_2HgSI_2 entsprechend $T_{iso}(\sin\theta/\lambda) = e^{-8\pi U_{iso}(\sin\theta/\lambda)^2}$.

Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{iso}
Ag	8b	0,3366(4)	0,1606(5)	0,766(1)	0,0531
I	8b	0,1528(3)	0,2840(4)	0,677(1)	0,0351
Hg	4a	1/2	0,5157(7)	0,918(1)	0,0406
S	4a	1/2	0,274(2)	0,670(3)	0,0248

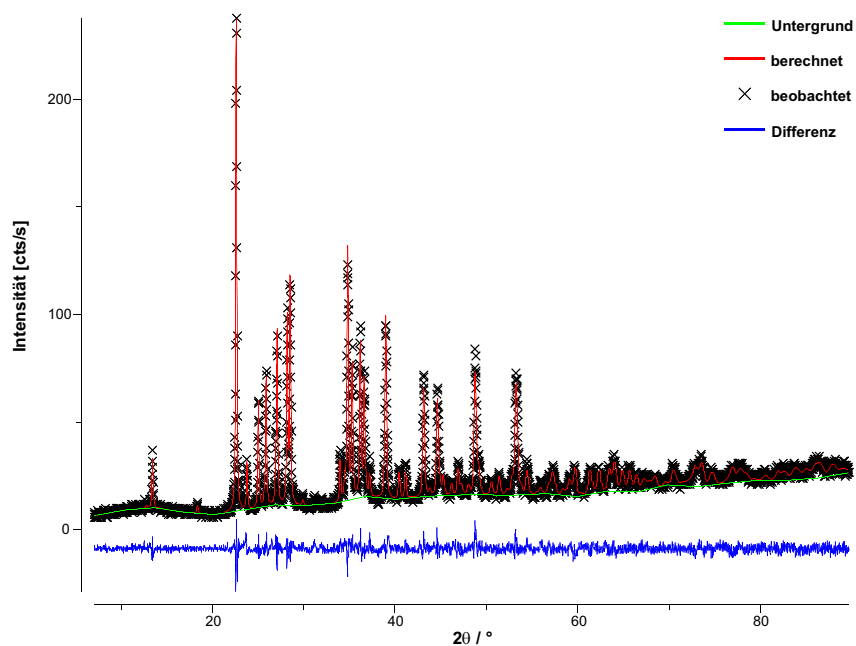


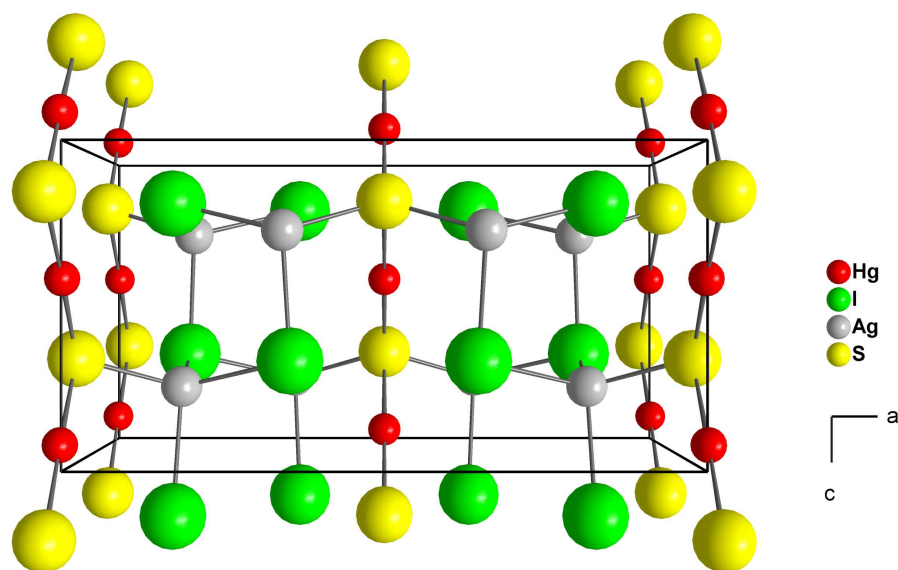
Abbildung 3.34: Vergleich der Messdaten mit dem aus den Strukturdaten für Ag_2HgSI_2 berechneten Pulverdiffraktogramm.

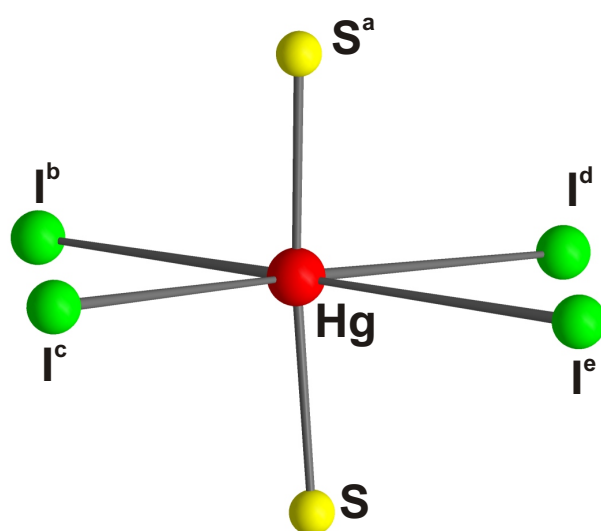
Tabelle 3.19: Ausgewählte interatomare Abstände in Ag_2HgSI_2 .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
Hg - S	2,38(2)	I - Ag	2,779(7)
Hg - S	2,52(2)	I - Ag	2,887(5)
Hg - I	3,380(7) (x2)	I - Ag	2,953(9)
Hg - I	3,588(7) (x2)	I - Hg	3,380(7)
Hg - Ag	3,650(6) (x2)	I - S	4,12(2)
Hg - Hg	3,56(1) (x2)	I - I	4,231(6)
Ag - S	2,509(9)	S - Hg	2,38(2)
Ag - I	2,779(7)	S - Hg	2,52(2)
Ag - I	2,887(5)	S - Ag	2,509(9) (x2)
Ag - I	2,953(9)	S - I	4,12(2) (x2)
Ag - Hg	3,650(6)	S - S	4,90(3) (x2)
Ag - Ag	4,286(8) (x2)		

Tabelle 3.20: Ausgewählte Bindungswinkel in Ag_2HgSI_2 .

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S - Hg - S	175,6(7)°	Hg - I - Hg	61,5(1)°
I - Hg - I	72,14(9)°	Ag - I - Ag	94,5(2)°
	77,18(9)°		102,7(2)°
	105,3(1)° (x2)		102,9(2)°
Weitere Werte in Abbildung 3.36		Weitere Werte in Abbildung 3.38	
S - Ag - I	99,9(2)°	Hg - S - Hg	93,0(7)°
	102,6(2)°	Ag - S - Ag	128,7(2)°
	130,7(2)°	Ag - S - Hg	93,0(1)° (x2)
I - Ag - I	103,3(3)°		115,2(1)° (x2)
	108,7(2)°		
	110,7(2)°		


Abbildung 3.35: Ausschnitt der Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2 mit perspektivischem Blick entlang der kristallographischen b -Achse.



Atome	Abstand
Hg - S	2,52(2) Å
Hg - S ^a	2,38(2) Å
Hg - I ^b	3,380(7) Å
Hg - I ^c	3,380(7) Å
Hg - I ^d	3,588(7) Å
Hg - I ^e	3,588(7) Å
Atome	Winkel
S - Hg - S ^a	175,5(6)°
I ^b - Hg - I ^c	77,50(9)°
I ^b - Hg - I ^d	105,1(1)°
I ^c - Hg - I ^e	105,1(1)°
I ^d - Hg - I ^e	72,26(8)°
S - Hg - I ^{b,c}	94,07(6)°
S - Hg - I ^{d,e}	84,91(6)°
S ^a - Hg - I ^{b,c}	89,41(7)°
S ^a - Hg - I ^{d,e}	91,49(6)°

Abbildung 3.36: Koordinationssphäre des Hg-Atoms in Ag₂HgSI₂. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: 1-x, 1-y, $\frac{1}{2}+z$; b: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}+y$, z; c: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, z; d: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$; e: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}-y$, $\frac{1}{2}+z$.

2,8 Å. Diese Bindungen sind somit nur als sekundäre, sehr schwache attraktive Wechselwirkungen anzusehen. Die resultierende [2+2+2]-Koordination der Quecksilberatome ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Die interatomaren Abstände und ausgewählte Bindungswinkel sind ebenfalls aufgeführt.

Die Silberatome in Ag₂HgSI₂ sind verzerrt tetraedrisch von drei Iodatomen und einem Schwefelatom umgeben. Die interatomaren Abstände für die Silber-Iod-Bindungen liegen im Bereich zwischen 2,78 Å und 2,95 Å und zeigen somit eine ähnliche Größe wie in β-AgI (2,79 Å und 2,81 Å [76]) oder in β-Ag₃SI (2,54 Å und 3,21 Å [77]). Der Abstand zwischen Silber- und Schwefel-Atom besitzt mit 2,51 Å ebenfalls eine mit ähnlichen Bindungen vergleichbare Größenordnung (in β-Ag₃SI mit 2,53 Å [77]). Die Koordinationssphäre der Silberatome ist in Abbildung 3.37 zusammen mit den zugehörigen Werten der interatomaren Abstände und Bindungswinkel dargestellt.

Die Koordinationssphäre der Iodatome in Ag₂HgSI₂ ist recht unregelmäßig. Die Iodatome befinden sich oberhalb einer durch Silberatome gebildeten Dreiecksfläche und werden auf der anderen Seite von zwei Quecksilberatomen koordiniert. Die Art der Koordination erinnert hierbei an die bereits in α-AgHgSI beschriebenen verzerrten trigonalen Prismen, wobei im Falle des Ag₂HgSI₂ eine durch Quecksilber besetzte Ecke entfernt und ein weiteres Quecksilberatom durch ein Silberatom ersetzt wurde. Die Koordinationssphäre ist in Abbildung

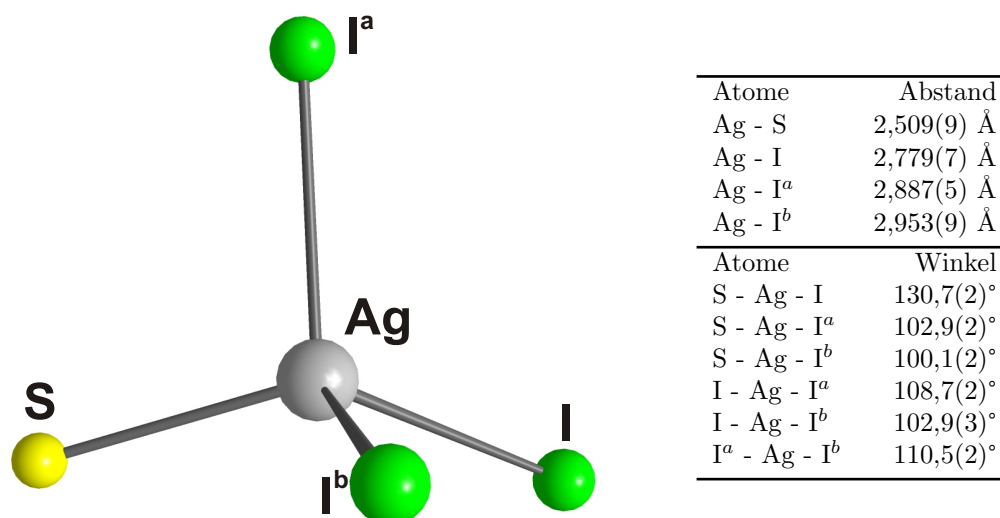


Abbildung 3.37: Koordinationssphäre des Ag-Atoms in Ag_2HgSI_2 . Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: $a: \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$; $b: \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$.

3.38 dargestellt. Ausgewählte Bindungswinkel und interatomare Abstände sind ebenfalls angegeben. Wie bereits bei der Beschreibung der Kationen erwähnt liegen die interatomaren Abstände alle in der Größenordnung der für vergleichbare Verbindungen beobachteten Bindungslängen. Eine Betrachtung des sterischen Anspruchs der freien Elektronenpaare der Iodatome mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion zeigt Anzeichen für einen ausgeprägten p-Charakter. Die erhaltenen Ergebnisse für die ELF sind in Abbildung 3.41 in Form von Isoflächen für zwei verschiedene Werte dargestellt. Unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares ergeben sich für die Iodatome Koordinationspolyeder aus jeweils drei Silberatomen, zwei Quecksilberatomen und dem einsamen Elektronenpaar gebildete pseudo-trigonale Prismen, in denen das Iodatom in Richtung der aus den Silberatomen aufgespannten Dreiecksfläche verschoben ist.

Die Schwefelatome in Ag_2HgSI_2 sind verzerrt tetraedrisch von zwei Quecksilber- und zwei Silberatomen umgeben. Hierdurch ergibt sich das in Abbildung 3.40 dargestellte Koordinationspolyeder. Die Zahlenwerte der interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind ebenfalls angegeben. Wie bereits bei $\alpha\text{-AgHgSI}$ deutet die Verzerrung des Koordinationspolyeders um die Schwefelatome auf einen starken sterischen Anspruch der freien Elektronenpaare des Schwefels hin. Zur Bestätigung dieser Annahme wurden auch für die Schwefelatome in Ag_2HgSI_2 Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion ELF

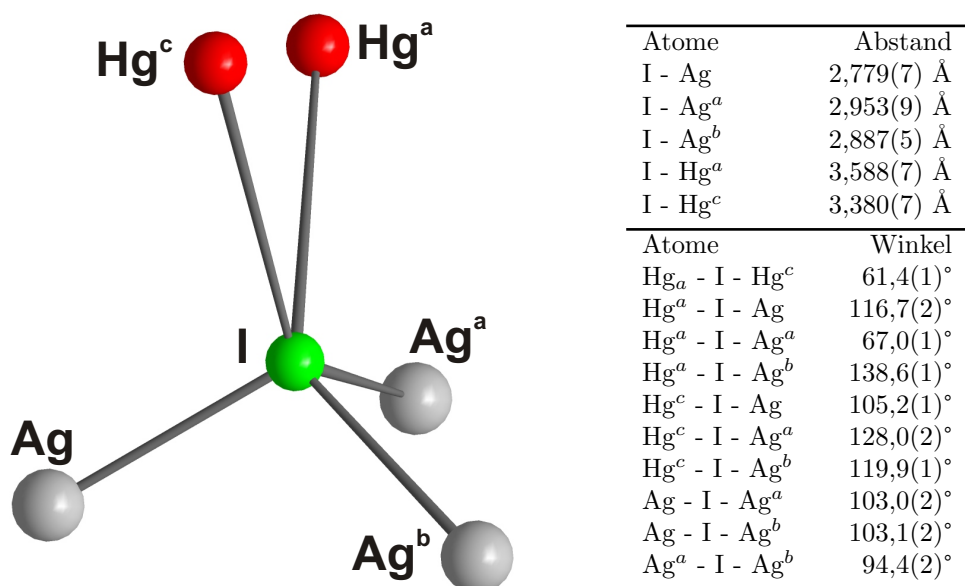
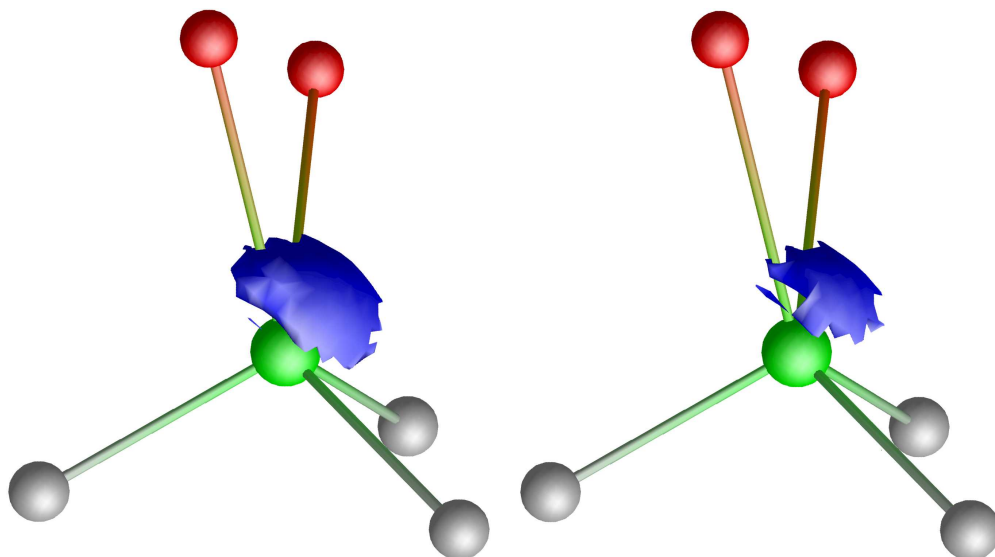
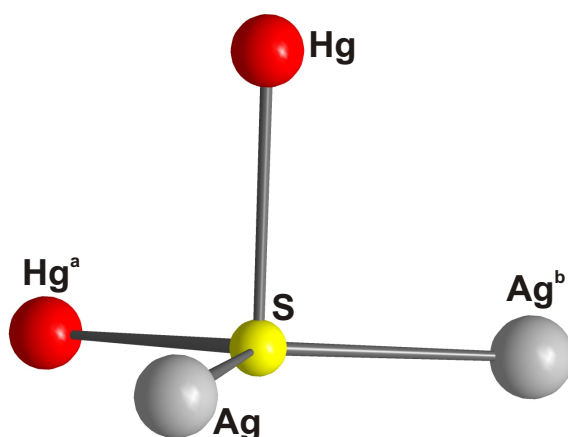


Abbildung 3.38: Koordinationssphäre des I-Atoms in Ag_2HgSI_2 . Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}-y$, $-\frac{1}{2}+z$; b: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, z ; c: $-\frac{1}{2}+x$, $-\frac{1}{2}+y$, z .



(a) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,71. (b) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,72.

Abbildung 3.39: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Iodatome in Ag_2HgSI_2 . Iodatome sind grün, Quecksilberatome rot und Silberatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.



Atome	Abstand
S - Hg	2,52(2) Å
S - Hg ^a	2,38(2) Å
S - Ag	2,509(9) Å
S - Ag ^b	2,509(9) Å
Atome	Winkel
Ag - S - Ag ^b	128,7(2)°
Hg - S - Hg ^a	93,0(8)°
Ag - S - Hg	93,0(1)°
Ag - S - Hg ^a	115,2(1)°
Ag ^b - S - Hg	93,0(1)°
Ag ^b - S - Hg ^a	115,2(1)°

Abbildung 3.40: Koordinationssphäre des S-Atoms in Ag_2HgSI_2 . Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen den folgenden Symmetrieoperationen: a:1-x, 1-y, $-\frac{1}{2}+z$; b:1-x, y, z.

durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.41 in Form von Isoflächen für zwei verschiedene ELF-Werte dargestellt. Es ergibt sich eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders durch den sterischen Anspruch einsamer Elektronenpaare mit p-Charakter. Das aus zwei Quecksilber- und zwei Silberatomen gebildete Tetraeder wird so unter Einbeziehung des lone-pairs zu einer pseudo-trigonalen Bipyramide deformiert.

Die Schwefel- und Iodatome bilden in Ag_2HgSI_2 zusammen das Motiv einer verzerrten hexagonal dichtesten Packung, in der die Silberatome ein Drittel der vorhandenen Tetraederlücken besetzen, während ein Drittel der vorhandenen Oktaederlücken mit Quecksilber gefüllt ist. Dieses Auffüllungsmuster ist in Abbildung 3.42 in einem Blick entlang der kristallographischen c-Achse dargestellt. Die durch Quecksilber besetzten Oktaederlücken sind in dieser Abbildung rot hervorgehoben, die durch Silber besetzten Tetraederlücken sind grau dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls die hexagonale Anordnung der Schwefel- und Iodatome parallel zur ab-Ebene. Die Anionen bilden dabei das in Abbildung 1.6 (S. 11) diskutierte Wabenmuster W-0.

Die Koordinationspolyeder der Quecksilberatome sind über gemeinsame Flächen in Form einer all-trans-Anordnung zu eindimensional unendlichen Oktaedersträngen verknüpft. Diese sind parallel zur kristallographischen c-Achse in der Kristallstruktur angeordnet und bilden das Motiv einer verzerrt hexagonalen Stabpackung. Die Oktaederstränge werden hierbei durch die Koordinationspolyeder der Silberatome voneinander separiert. Diese Tetraeder sind allseitig über gemeinsame Ecken verknüpft.

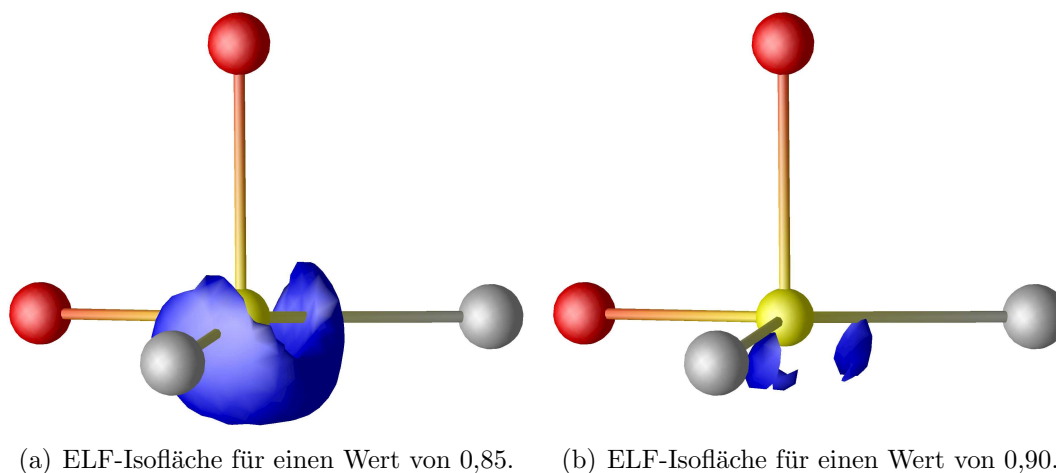


Abbildung 3.41: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Schwefelatome in Ag_2HgSI_2 . Schwefelatome sind gelb, Quecksilberatome rot und Silberatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.

Die Verzerrungen dieser hexagonalen Struktur werden durch den sterischen Anspruch der an den Schwefel- und Iodatomen befindlichen freien Elektronenpaare hervorgerufen. Für die Schwefelatome wird durch die Lage der hohen Elektronendichte im Bereich zwischen den koordinierenden Silberatomen der Ag-S-Ag-Bindungswinkel mit einem Wert von etwa 129° deutlich über den für ein ideales Tetraeder beobachteten Wert von $109,5^\circ$ aufgeweitet. Diese Aufweitung führt zu einer Deformation der Kristallstruktur in Richtung der kristallographischen a-Achse. Die entsprechenden interatomaren Abstände für die verzerrt hexagonale Anionenteilstruktur sind in Abbildung 3.43 wiedergegeben. Die Aufweitung der Schwefelumgebung führt zu einer Elongation der Schwefel-Iod-Abstände auf $4,81 \text{ \AA}$ zu Lasten der Iod-Iod-Abstände, die lediglich einen Wert von $4,23 \text{ \AA}$ haben.

3.4.4 Vergleich der Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2 mit bereits bekannten Verbindungen

Wie im letzten Abschnitt bereits erläutert bilden die Schwefel- und Iodatome in Ag_2HgSI_2 zusammen das Motiv einer verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung, wobei die Verzerrung durch den sterischen Anspruch der freien Elektronenpaare an den Schwefel- und auch an den Iodatomen erklärt werden konnte. Innerhalb der durch die Anionen gebildeten hexagonal dichtesten Packung besetzen die Quecksilberatome ein Drittel der vorhandenen Oktaederlücken. Diese

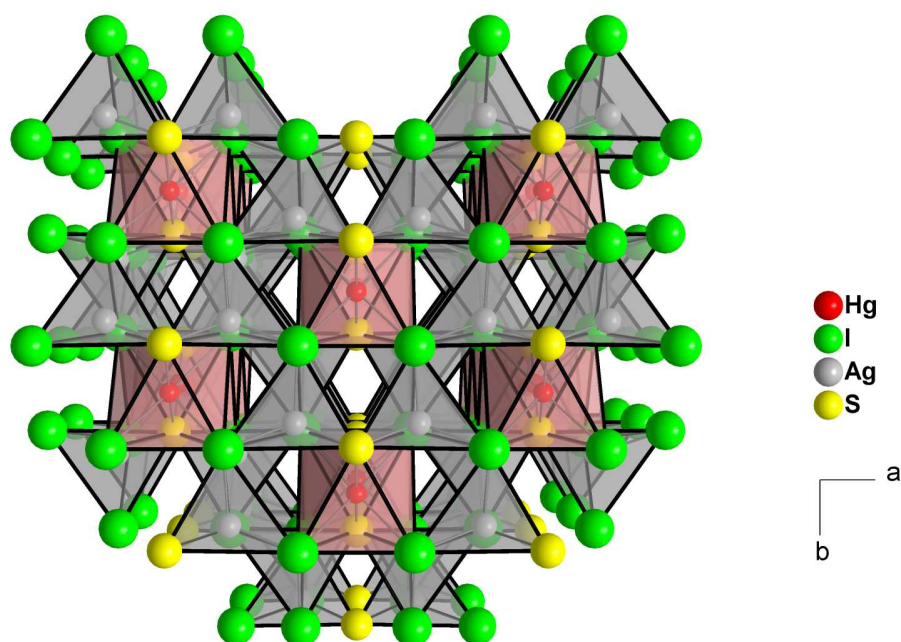


Abbildung 3.42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2 mit perspektivischem Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Die durch Quecksilber besetzten Oktaderlücken sind rot hervorgehoben, die durch Silber besetzten Tetraederlücken grau.

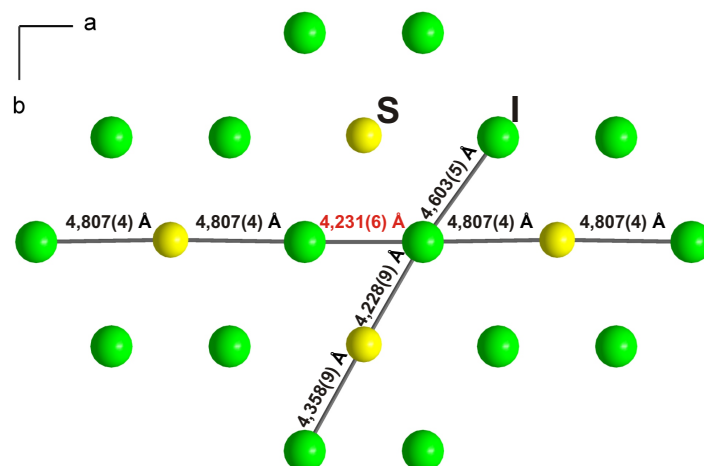
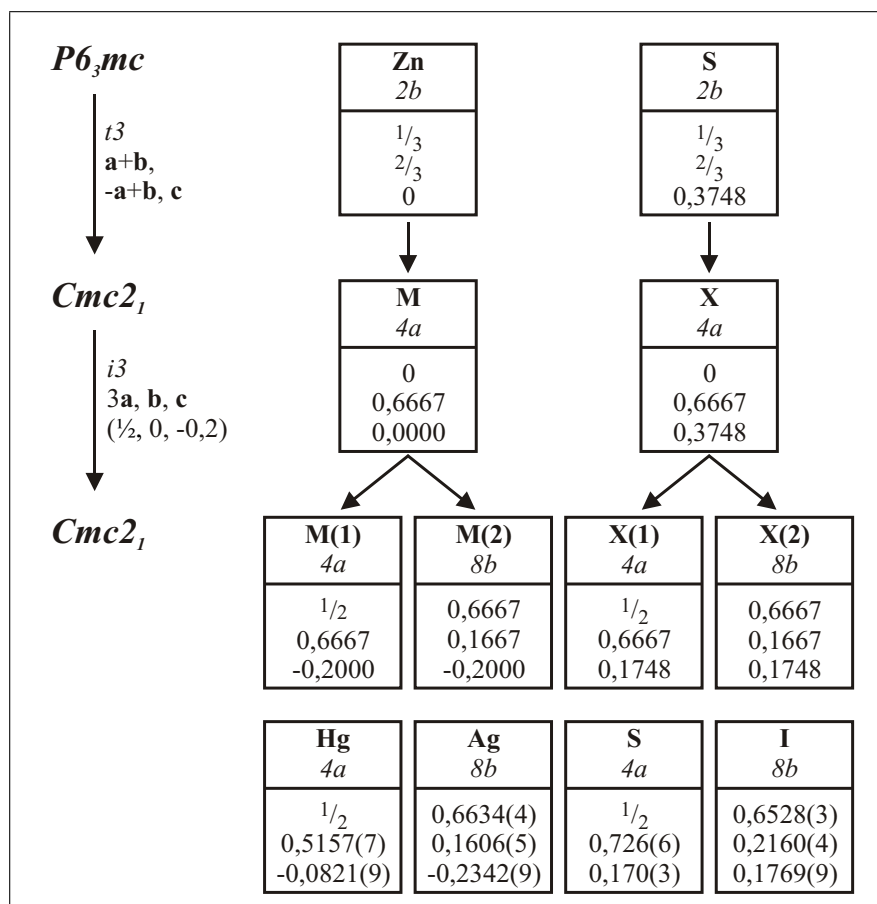
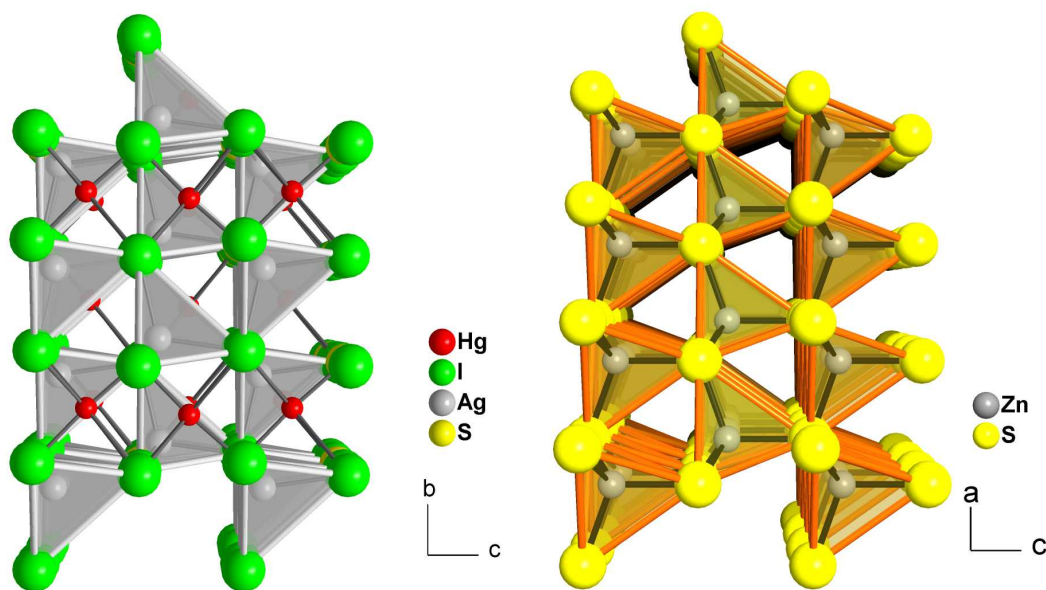


Abbildung 3.43: Anionenteilstruktur von Ag_2HgSI_2 mit einem Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Ausschnitt einer verzerrt hexagonalen Schicht.





(a) Ausschnitt der Kristallstruktur von Ag_2HgSI_2 .

(b) Ausschnitt der Kristallstruktur von ZnS (Wurtzit).

Abbildung 3.45: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von Ag_2HgSI_2 und Wurtzit.

der Form $\text{A}_2\text{BX}_2\text{Y}$ oder bei gleichgeladenen Anionen der Form A_3X_3 . Hierbei wird das oktaedrisch koordinierte Quecksilberion durch ein einwertiges Kation auf einer Tetraederlücke ersetzt. Ein Strukturtyp mit diesen Voraussetzungen ist der des Wurtzits. Die hexagonale Modifikation des Zinksulfids kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Elementarzellenparametern $a=b=3,818 \text{ \AA}$ und $c=6,260 \text{ \AA}$ [100]. Die Schwefelatome bilden in der Kristallstruktur eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der die Zinkatome die Hälfte der vorhandenen Tetraederlücken besetzen. Die Verknüpfung der Tetraeder untereinander erfolgt über gemeinsame Ecken. Zwischen den beiden Raumgruppentypen von Ag_2HgSI_2 und Wurtzit kann die in Abbildung 3.44 wiedergegebene Gruppe-Untergruppe-Beziehung formuliert werden. Zur Darstellung wurde die in [99] empfohlene Form eines Obergruppe-Untergruppe-Stammbaums verwendet.

In Abbildung 3.45 ist eine vergleichende Darstellung der beiden Kristallstrukturen gezeigt. Man erkennt deutlich die Ähnlichkeit der atomaren Anordnungen, die vergleichbare Ausrichtung der Koordinationspolyeder sowie die vereinzelte Substitution tetraedrisch umgebenen Kationen durch oktaedrisch umgebene Quecksilberionen in Ag_2HgSI_2 .

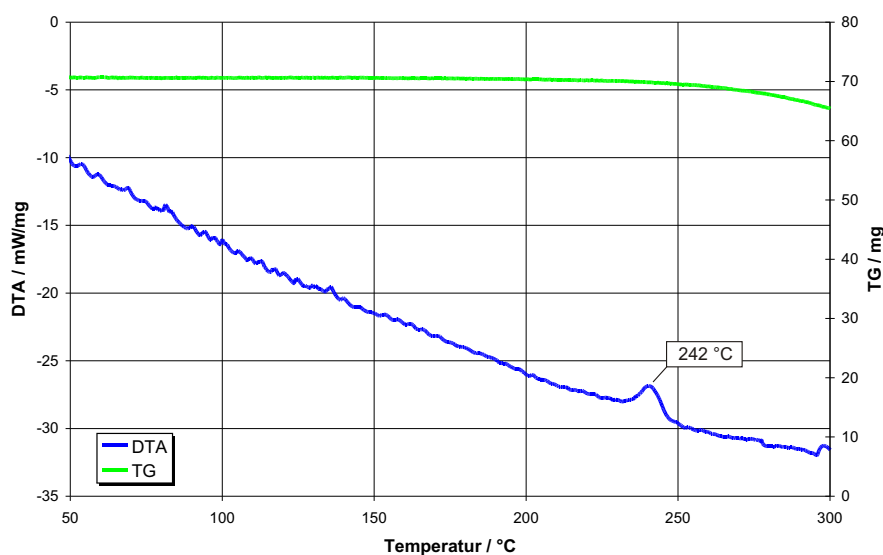


Abbildung 3.46: Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie von Ag_2HgSI_2 . Dargestellt ist der erste Aufheizzyklus der Probe zwischen 50°C und 300°C mit einer Heizrate von 2°C/min . Die DTA ist durch die blaue Kurve symbolisiert, die TG ist grün dargestellt. Messsignale in positiver Richtung sind endotherm.

3.4.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Frühere Untersuchungen der Verbindung Ag_2HgSI_2 durch *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* lieferten Hinweise auf eine mögliche Metastabilität dieser Verbindung bei Raumtemperatur [61]. Da weiterhin viele der bisher untersuchten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide Polymorphie zeigten, wurde Ag_2HgSI_2 ebenfalls thermoanalytisch untersucht. Die Messungen wurden mittels eines *Thermoanalyzers TA1 (Mettler)* in einem Temperaturbereich von 20°C bis 300°C mit Heizraten zwischen 2°C/min und 6°C/min in Quarzglastiegeln durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten sind in Abbildung 3.46 dargestellt. Das Diagramm zeigt den ersten Aufheizzyklus zwischen 50°C und 300°C . Die Heizrate dieser Messung betrug 2°C/min . Gezeigt sind die Messkurven für die DTA und die gemittelte TG.

Bei diesen Analysen konnte lediglich im ersten Heizzyklus ein endothermer Effekt bei 242°C beobachtet werden, ab dem gleichzeitig eine Abnahme der Probenmasse zu registrieren war. Mit Hilfe von röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen konnte dieses Signal der Zersetzung von Ag_2HgSI_2 in $\alpha\text{-AgHgSI}$ und

β -AgI zugeordnet werden. Weitere Hinweise auf eventuelle Phasenumwandlungen konnten nicht beobachtet werden. Die Messergebnisse lassen jedoch vermuten, dass es sich bei der Verbindung Ag_2HgSI_2 nicht, wie von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* beschrieben, um eine bei Raumtemperatur metastabile Verbindung handelt.

3.4.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung von Ag_2HgSI_2 wurden außerdem FT-IR- und Raman-Spektren aufgenommen. Das Raman-Spektrum wurde unter Verwendung eines Argon-Lasers der Erregerwellenlänge $\lambda=647,10$ nm angefertigt und ist in Abbildung 3.48 gezeigt. Das FT-IR-Spektrum von Ag_2HgSI_2 ist in Abbildung 3.47 wiedergegeben.

Im Raman-Spektrum zeigt sich neben den bei kleinen Wellenzahlen auftretenden Gitterschwingungen lediglich eine Linie bei 295 cm^{-1} , die der symmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die im IR-Spektrum auftretenden Banden bei 344 cm^{-1} und 356 cm^{-1} sind auf die asymmetrische Hg-S-Valenzschwingung sowie eine Deformationsschwingung der I-Hg-S-Gruppe zurückzuführen [85]. Die Bande bei 232 cm^{-1} lässt sich einer Valenzschwingung der Ag-S-Bindung zuschreiben, während eine Zuordnung der Bande bei 313 cm^{-1} nicht möglich war.

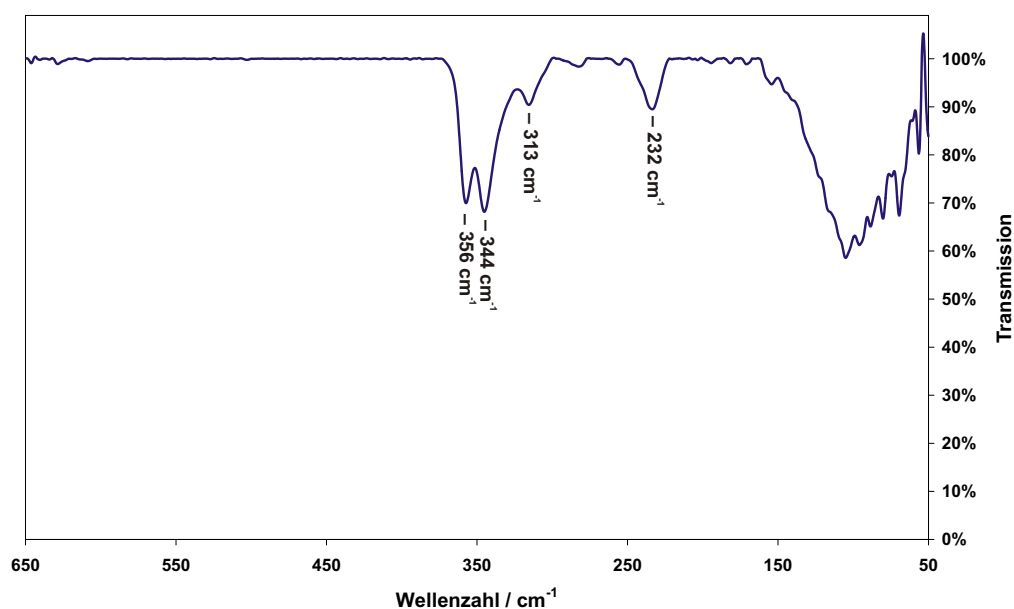


Abbildung 3.47: FT-IR-Spektrum von Ag_2HgSI_2 .

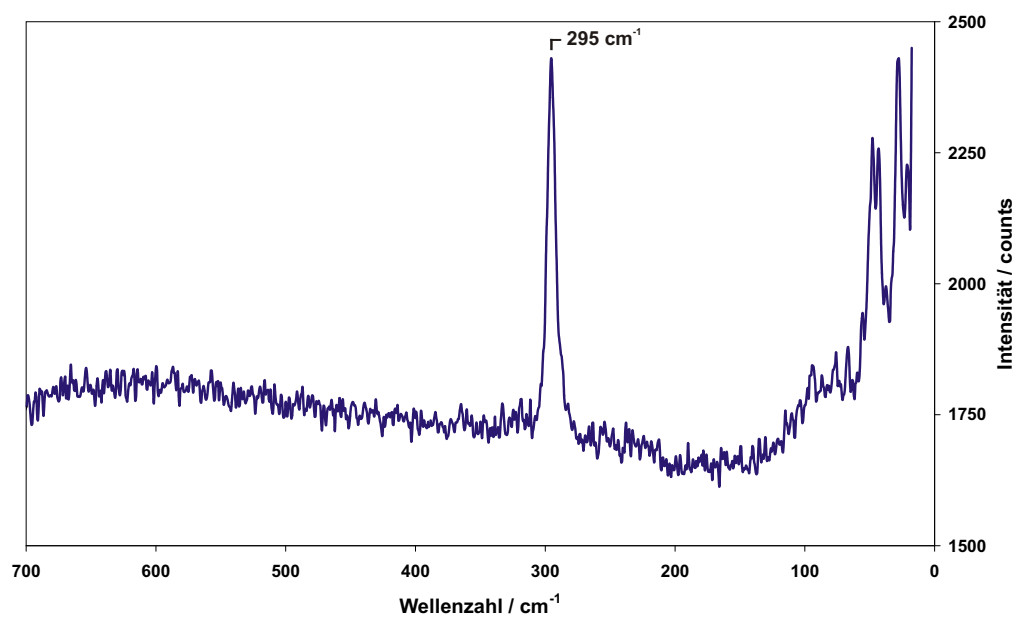


Abbildung 3.48: Raman-Spektrum von Ag_2HgSI_2 .

4 Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide

4.1 Bisherige Untersuchungen

Die Arbeiten zur Verbindungsklasse der Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide entstanden meist in engem Zusammenhang mit den Untersuchungen der entsprechenden Silberverbindungen (vgl. Abschnitt 3.1, Seite 25).

Erste Untersuchungen zu den Verbindungen CuHgSCl und CuHgSBr wurden von *M. Guillo*, *B. Mercey* und *A. Deschanvres* im Jahre 1979 beschrieben [101]. Ihnen gelang die Synthese der beiden genannten Verbindungen durch Festkörperreaktionen zwischen Quecksilber(II)-sulfid und dem entsprechenden Kupfer(I)-halogenid. Aufgrund von röntgenpulverdiffraktometrischen Messungen konnten die Kristallstrukturen von CuHgSCl und CuHgSBr bestimmt werden. Beide Substanzen kristallisieren isotyp im Raumgruppentyp *Pbam* (Nr. 55). Die Elementarzellenparameter von CuHgSCl betragen $a=9,844(5)$ Å, $b=17,752(7)$ Å und $c=4,095(2)$ Å, die entsprechenden Werte für CuHgSBr sind $a=10,045(6)$ Å, $b=17,752(7)$ Å und $c=4,128(2)$ Å. Durch chemische Transportreaktionen gelang im Rahmen derselben Arbeit ebenfalls die Synthese von Einkristallen beider Verbindungen. Diese waren jedoch von schlechter Qualität, so dass eine Strukturaufklärung anhand der ermittelten Pulverdaten erfolgen musste. Die gleiche Arbeitsgruppe konnte ein Jahr später über die Kristallstruktur der Verbindung CuHgSeCl berichten [102]. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe *Pbam* (Nr. 55) mit den Elementarzellenparametern $a=6,9444(9)$ Å, $b=12,7561(19)$ Å und $c=4,2526(5)$ Å, weist jedoch eine andere Struktur als die zuvor genannten Sulfidhalogenide auf.

R. Blachnik und *H. A. Dreisbach* erhielten in ihren Arbeiten erste Hinweise auf eine Verbindung der Zusammensetzung CuHgSI [60, 61]. Eine Bestimmung der Kristallstruktur gelang nicht, jedoch wurde aufgrund des Reflexmusters der Röntgenpulverdiffraktometrie eine größere Ähnlichkeit mit den schon bekannten Silberverbindungen als mit den von *M. Guillo*, *B. Mercey* und *A. Deschanvres* beschriebenen Verbindungen CuHgSCl und CuHgSBr vermutet.

Im Rahmen weiterer Arbeiten gelang *R. Blachnik* und *K. Lytze* die Synthese einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{Cl}$ [62]. Die Elementarzellenparameter dieser Verbindung konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem mit $a=26,443(4)$ Å und $c=4,092(1)$ Å. Eine Kristallstrukturbestimmung dieser Verbindung gelang nicht.

Im Gegensatz zu den verwandten Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden sind bei den entsprechenden Kupfer(I)-Verbindungen bisher keine natürlich vorkommenden Minerale bekannt.

In der diesen Untersuchungen vorangehenden Diplomarbeit gelang die Erarbeitung eines Strukturvorschlages für die Verbindung CuHgSI aufgrund von röntgenographischen Pulveruntersuchungen [1]. Die Verbindung kristallisiert demnach in der Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit den Elementarzellenparametern $a=7,170$ Å, $b=8,327$ Å und $c=6,981$ Å. Eine endgültige Verifizierung dieser Kristallstruktur sowie eine weitergehende Verfeinerung waren jedoch im Rahmen der Diplomarbeit aus Zeitgründen nicht möglich. Neben den Untersuchungen zu CuHgSI konnten außerdem Hinweise für eine Verbindung der Zusammensetzung CuHg₂S₂I erhalten werden. Eine Indizierung der für diese Substanz ermittelten Röntgenpulverdaten gelang jedoch nicht.

In seiner Diplomarbeit gelang *M. Rompel* die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen α -CuHgSCl und CuHgSBr, wobei er die von *M. Guillo*, *B. Mercey* und *A. Deschanvres* ermittelten Strukturbeschreibungen konkretisieren konnte [79]. Nach den von *M. Rompel* gewonnenen Daten kristallisieren beide Verbindungen isotyp im Raumgruppentyp $Pbam$ (Nr. 55). Die Gitterparameter betragen für α -CuHgSCl $a=9,8401(8)$ Å, $b=17,751(2)$ Å und $c=4,0959(3)$ Å. Für CuHgSBr wurden $a=10,0031(9)$ Å, $b=18,332(2)$ Å und $c=4,1246(3)$ Å ermittelt.

In der folgenden Dissertation konnte *M. Rompel* die Kristallstruktur von β -CuHgSCl bestimmen und die verwandte Verbindung CuHgSeBr charakterisieren [68]. β -CuHgSCl kristallisiert orthorhombisch mit den Elementarzellenparametern $a=12,517(2)$ Å, $b=6,884(5)$ Å und $c=4,079(3)$ Å in der Raumgruppe $Pbam$ (Nr. 55). Die Unterschiede zur Kristallstruktur von α -CuHgSCl bestehen in einer unterschiedlichen Bauweise der HgS-Ketten sowie einer veränderten Verknüpfung dieser Ketten über die Koordinationspolyeder um die Kupferatome. Die Verbindung CuHgSeBr kristallisiert isotyp zu den in Abschnitt 3.1 bereits genannten Substanzen AgHgSBr und AgHgSI im Raumgruppentyp $Pmma$ (Nr. 51). Die von *M. Rompel* ermittelten Elementarzellenparameter betragen $a=10,201(3)$ Å, $b=4,312(1)$ Å und $c=9,256(3)$ Å.

Im Anschluss an seine Dissertation gelang *M. Rompel* die strukturelle Charakterisierung der Hochtemperaturphase von CuHgSBr [103]. Das zuvor beschriebene CuHgSBr geht bei einer Temperatur von 323 K in diese Hochtemperaturmodifikation über, die im Raumgruppentyp $Pmam$ (Nr. 51) kristallisiert. Die Elementarzellenparameter betragen $a=10,092(3)$ Å, $b=9,1840(4)$ Å und $c=4,1381(2)$ Å, wobei die Elementarzelle etwa das halbe Volumen der Zelle der Tieftemperaturmodifikation umfasst.

4.2 Die Verbindung CuHgSI

4.2.1 Darstellungsmethode

Die Darstellung von Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid kann sowohl durch solvothermale als auch durch feststoffchemische Umsetzung von Kupferiodid mit rotem Quecksilbersulfid erfolgen. Für die Feststoffreaktion wurden 225,1 mg (1,2 mmol) CuI (p.a., Fluka) mit 274,9 mg (1,2 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermengt und in eine Quarzglasampulle überführt, welche evakuiert und zugeschmolzen wurde. Das Eduktgemenge wurde in einer Bunsenbrennerflamme aufgeschmolzen und in einem scharfen Wasserstrahl abgeschreckt, um eine optimale Durchmischung der Ausgangssubstanzen zu gewährleisten. Die Umsetzung erfolgte bei 300 °C in einem Zeitraum von etwa 250 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte CuHgSI in Form dunkelroter Kristalle erhalten werden.

Eine schnellere Darstellungsmethode zur Erzeugung von kristallinen CuHgSI-Präparaten bot die Solvothermalsynthese. Hierzu wurden die oben angegebenen Eduktmengen in eine Quarzglasampulle überführt und mit 0,5 mL 7%iger Iodwasserstoffsäure überschichtet. Die Ampulle wurde nach dem Evakuieren und Zuschmelzen in einen Stahlautoklav überführt. Der Füllungsgrad der Ampulle betrug etwa 40%. Das nach Einsatz der Ampulle verbleibende Innenvolumen des Autoklavs wurde dementsprechend zu 40% mit destilliertem Wasser gefüllt, um im Verlauf der Reaktion einen ausreichend hohen Gegendruck zu gewährleisten. Die Umsetzung erfolgte bei 300 °C in einem Zeitraum von 30 Tagen. Auch hierbei konnte CuHgSI in Form dunkelroter Kristalle erhalten werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einiger auf diesem Wege erhaltener Kristalle ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Eine hydrothermale Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 180 °C führt zur Bildung mikrokristalliner Präparate.

An mehreren Kristallen durchgeführte EDX-Analysen ergaben die mittlere Zusammensetzung 23 atom% Cu, 28 atom% Hg, 27 atom% I und 22 atom% S. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Zusammensetzung CuHgSI.

4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Analyse der Kristallstruktur von Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid wurden ausgewählte Kristalle in Glaskapillaren mit 0,3 mm Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden mit einem κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe des Programmpakets *Denzo/Scalepack*

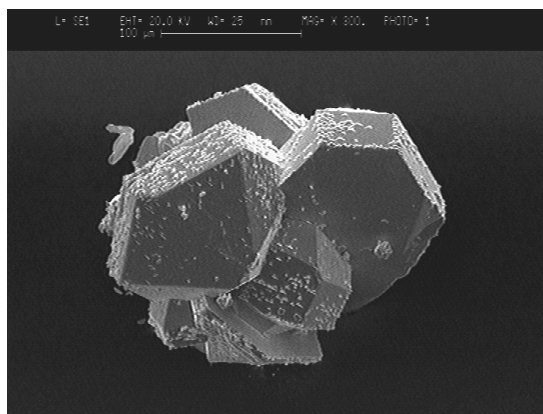


Abbildung 4.1:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mehrerer CuHgSI-Kristalle. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 100 μm .

[69] einer Datenreduktion unterzogen. Die Lösung der Kristallstruktur wurde auf dem Wege der direkten Methoden mit dem Programm *SHELXS86* [71] durchgeführt, die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte basierend auf F^2 mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome mit dem Programm *SHELXL93* [72].

In Tabelle 4.1 sind die kristallographischen Daten von CuHgSI, sowie Einzelheiten zur Datenerfassung und Kristallstrukturbestimmung zusammengefasst. Die Tabelle 4.2 liefert eine Übersicht über die ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome sowie über die äquivalenten isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Die Tabellen 4.4 und 4.5 enthalten eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände und Bindungswinkel in CuHgSI.

4.2.3 Diskussion der Kristallstruktur von CuHgSI

Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid kristallisiert in der Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle [104]. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.2 mit perspektivischem Blick in Richtung der kristallographischen c-Achse wiedergegeben.

Eine Betrachtung der Quecksilber-Schwefel-Teilstruktur in dieser Verbindung zeigt nahezu planare Zickzackketten. Diese Ketten sind entlang der kristallographischen c-Achse in der Kristallstruktur angeordnet. Die durch die Planarität der Ketten aufgespannten Ebenen sind gegeneinander verkippt und bilden zueinander einen Winkel von 63° . Die Verkipfung der Ketten ist zusammen mit der daraus resultierenden Schichtenabfolge mit nicht-perspektivischem Blick entlang [001] in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Zwischenräume in der Quecksilber-Schwefel-Teilstruktur werden durch verzerrte CuS_2I_2 -Tetraeder gefüllt, die bei der Beschreibung der Koordinationssphäre der Kupferatome näher erläutert werden sollen.

Zunächst soll jedoch auf die Koordination der Quecksilberatome in CuHgSI

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von CuHgSI und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid
Summenformel	CuHgSI
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$Pna2_1$ (Nr. 33)
Elementarzellenparameter	$a = 7,183(1) \text{ \AA}$ $b = 8,343(2) \text{ \AA}$ $c = 6,989(1) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$418,84 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
berechnete Dichte	$6,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
gemessene Dichte	$6,71(1) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Farbe	dunkelrot
Kristallgestalt	Plättchen
Kristallgröße	$0,1 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$49,32 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän- K_{α} ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$)
Messbereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 56,6^\circ$
Reflexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-10 \leq k \leq 10$ $-9 \leq l \leq 9$
Zahl der gemessenenen Reflexe	3892
Zahl der unabhängigen Reflexe	1030
Completeness	96,9%
interner R-Wert	5,53 %
F_{000}	712,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL93</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	39
R-Wert für alle Reflexe	4,60 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe $> 4\sigma$	4,30 % [946]
wR2	10,49 %
Goodness of Fit GooF	1,094
minimale Restelektronendichte	$-2,42 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
maximale Restelektronendichte	$3,57 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ [d(Hg)=0,84 \AA]

Tabelle 4.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in CuHgSI mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}
Hg	4a	0,0280(1)	0,95721(8)	0,1831(2)	0,0403(3)
Cu	4a	0,0817(3)	0,3658(3)	0,2960(4)	0,0415(6)
I	4a	0,9075(1)	0,6283(1)	0,4037(1)	0,0242(3)
S	4a	0,1089(5)	0,8466(4)	0,8838(8)	0,0225(7)

Tabelle 4.3: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in CuHgSI entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	0,0378(4)	0,0500(5)	0,0330(4)	-0,0108(3)	0,0068(4)	-0,0013(3)
Cu	0,028(1)	0,038(1)	0,058(2)	-0,002(1)	-0,001(1)	-0,0008(8)
I	0,0217(4)	0,0261(5)	0,0248(5)	0,0006(4)	-0,0006(4)	-0,0003(3)
S	0,020(2)	0,025(2)	0,022(2)	0,003(1)	0,001(1)	-0,001(1)

Tabelle 4.4: Ausgewählte interatomare Abstände in CuHgSI.

Atome	Abstand / \AA	Atome	Abstand / \AA
Hg - S	2,359(4)	I - Cu	2,633(3)
Hg - S	2,369(4)	I - Cu	2,743(3)
Hg - I	3,212(1)	I - Hg	3,212(1)
Hg - I	3,264(1)	I - Hg	3,264(1)
Hg - Cu	3,520(3)	I - Hg	3,954(1)
Hg - Hg	3,5893(7)	I - S	3,966(4)
Hg - Cu	3,899(3)	I - S	3,988(4)
Hg - I	3,954(1)	I - Hg	3,999(1)
Hg - Cu	3,971(3)		
Hg - I	3,999(1)		
Cu - S	2,311(4)	S - Cu	2,311(4)
Cu - S	2,322(4)	S - Cu	2,322(4)
Cu - I	2,633(3)	S - Hg	2,359(4)
Cu - I	2,743(3)	S - Hg	2,369(4)
Cu - Hg	3,520(3)	S - S	3,937(3)
Cu - Hg	3,616(3)	S - I	3,966(4)
Cu - Hg	3,899(3)		
Cu - Hg	3,971(3)		

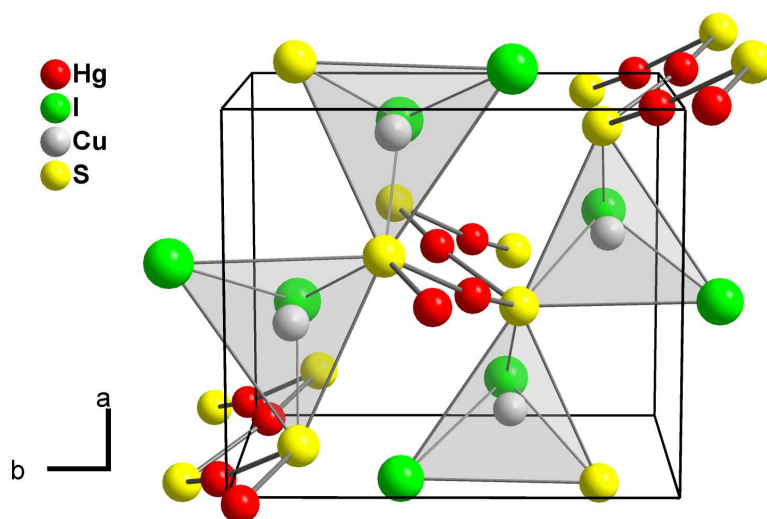


Abbildung 4.2: Ausschnitt der Kristallstruktur von CuHgSI mit einem perspektivischen Blick entlang $[001]$. Die Koordinationssphären der Kupfer-Atome sind durch Tetraeder dargestellt.

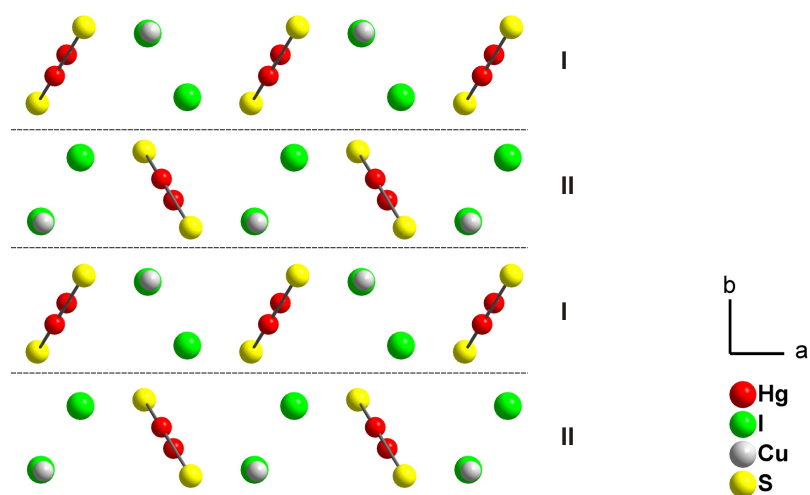


Abbildung 4.3: Verkippung der durch die Quecksilber-Schwefel-Ketten aufgespannten Ebenen in CuHgSI .

Tabelle 4.5: Ausgewählte Bindungswinkel in CuHgSI.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S - Hg - S	153,8(1)°	Cu - I - Cu	106,70(7)°
S - Hg - I	73,4(1)°	Hg - I - Hg	58,19(2)°
	74,9(1)°		59,04(2)°
	101,0(1)°		99,36(3)°
	101,8(1)°		100,67(3)°
I - Hg - I	62,4(2)°		121,67(3)°
	79,15(3)°		138,29(3)°
	109,08(2)°		
	109,15(2)°		
Weitere Werte in Abbildung 4.4		Weitere Werte in Abbildung 4.9	
S - Cu - S	116,4(1)°	Hg - S - Hg	98,8(1)°
S - Cu - I	103,8(1)°	Hg - S - Cu	97,2(1)°
	106,2(1)°		101,2(2)°
	107,1(1)°		112,8(2)°
	116,0(1)°		116,5(1)°
I - Cu - I	106,52(9)°	Cu - S - Cu	123,3(2)°

eingegangen werden. Die Quecksilberatome sind wie bereits oben beschrieben innerhalb der HgS-Ketten von jeweils zwei Schwefelatomen koordiniert. Die beiden Quecksilber-Schwefel-Bindungen bilden zueinander einen Winkel von 153,8°. Der Bindungswinkel weicht damit stark von der in Quecksilber-Schwefel-Verbindungen sonst häufig beobachteten Linearität ab. Die Abstände zu den beiden Schwefelatomen liegen mit 2,36 Å und 2,37 Å im Bereich der Bindungslängen in vergleichbaren Verbindungen wie beispielsweise Zinnober (2,37 Å [9]) oder Ag₂HgS₂ (2,38 Å [74]). Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch zwei Iodatome ergänzt, die in einem Abstand von 3,21 Å und 3,26 Å zum Quecksilberatom angeordnet sind. Die Bindungslängen zeigen hierbei eine ähnliche Größenordnung wie in vergleichbaren Verbindungen. So betragen beispielsweise die Quecksilber-Iod-Abstände in Hg₃S₂I₂ zwischen 3,03 Å und 3,30 Å [91], in NaHg₂O₂I liegen die Abstände bei 3,33 Å [105, 106]. Zwei weitere Iodatome vervollständigen die Koordinationssphäre der Quecksilberatome zu einer [2+2+2]-Koordination, wobei deren Abstände mit Werten von 3,95 Å und 4,00 Å auf eine nur sehr schwache attraktive Quecksilber-Iod-Wechselwirkung hindeuten. Die beschriebene Koordinationssphäre der Quecksilberatome in CuHgSI ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind ebenfalls aufgeführt.

Die durch die Koordinationssphären der Quecksilberatome gebildeten, stark verzerrten Oktaeder sind in Richtung [001] entlang der Quecksilber-Schwefel-Ketten über gemeinsame Flächen in einer all-trans-Anordnung zu unendlichen Strängen verknüpft. Diese Oktaederstränge sind über gemeinsame Ecken verbunden und bilden so das Motiv einer verzerrt hexagonalen Stabpackung [75].

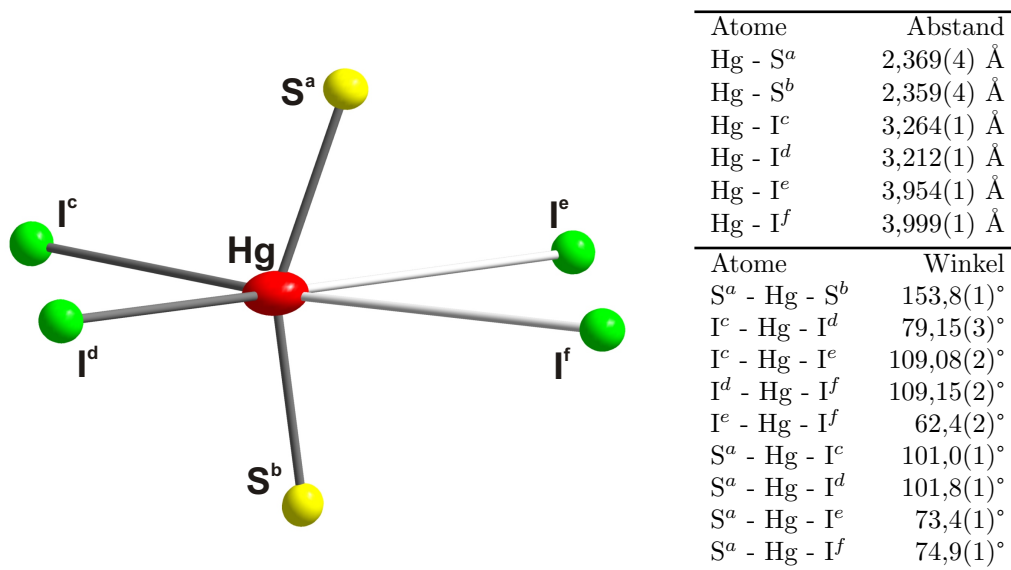
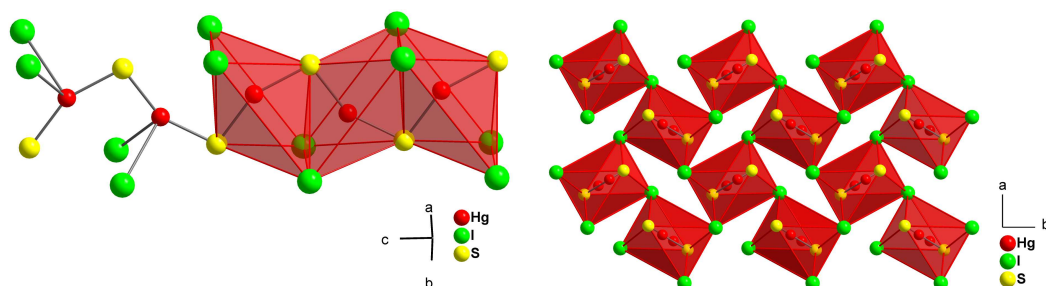


Abbildung 4.4: Koordinationssphäre des Hg-Atoms in CuHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Die Bindungslinien zu den zwei weiter entfernten Iodatomen sind heller gezeichnet. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $-x, 2-y, -\frac{1}{2}+z$; b: $x, y, -1+z$; c: $-1+x, y, z$; d: $-\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, z$; e: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$; f: $1-x, 2-y, -\frac{1}{2}+z$.



(a) Einzelner Oktaederstrang in CuHgSI. Die Bindungslinien zu den weiter entfernten Iodatomen sind nicht eingezeichnet. (b) Anordnung der Oktaederstränge mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse.

Abbildung 4.5: Anordnung der durch die Koordinationssphären der Quecksilberatome gebildeten Oktaederketten in CuHgSI.

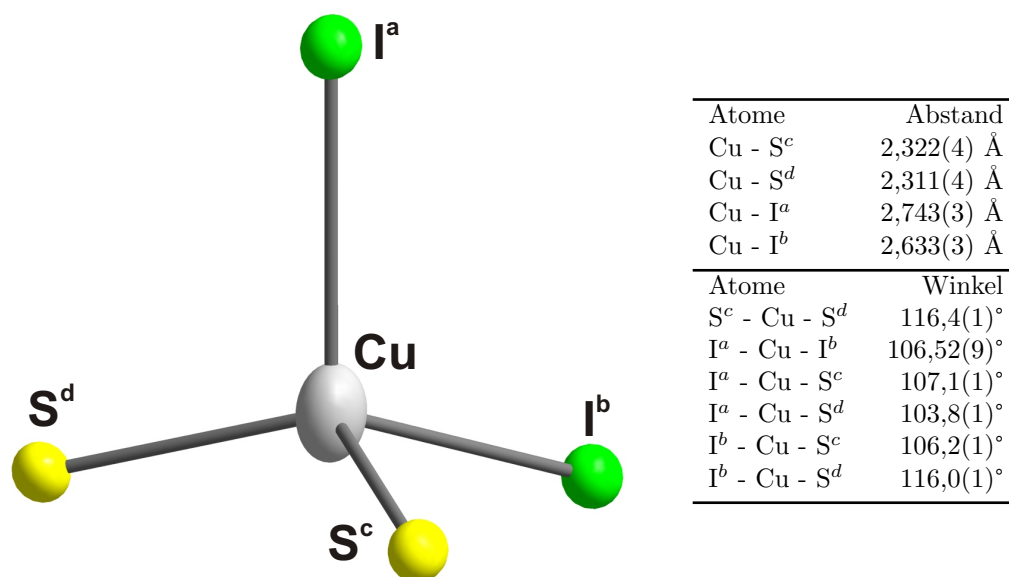


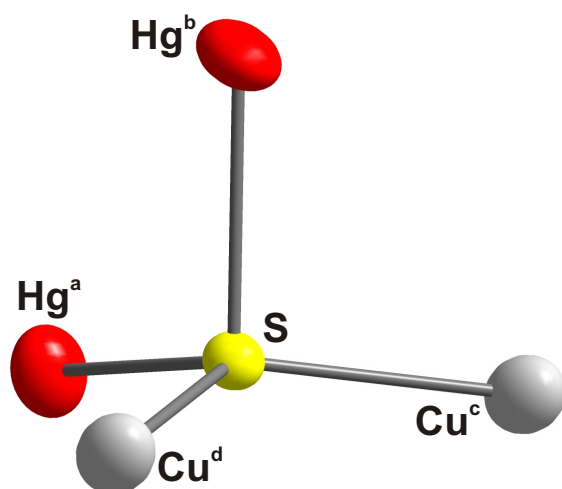
Abbildung 4.6: Koordinationssphäre des Cu-Atoms in CuHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a:1-x, 1-y, $-\frac{1}{2}+z$; b:-1+x, y, z; c:-x, 1-y, $-\frac{1}{2}+z$; d: $\frac{1}{2}-x$, $-\frac{1}{2}+y$, $-\frac{1}{2}+z$.

Ein einzelner dieser die Oktaederstränge ist in Abbildung 4.5(a) dargestellt, Abbildung 4.5(b) verdeutlicht die Anordnung der Stränge zueinander.

Die Koordinationssphäre der Kupferatome in CuHgSI wird durch zwei Schwefelatome und zwei Iodatome in Form des in Abbildung 4.6 dargestellten verzerrten Tetraeders gebildet. Diese Tetraeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft und verbinden in der Kristallstruktur die Quecksilber-Schwefelketten.

Die interatomaren Abstände für die Kupfer-Iod-Bindungen betragen 2,63 Å und 2,74 Å und sind somit geringfügig länger als die Distanzen in vergleichbaren Verbindungen. So betragen die Kupfer-Iod-Abstände in γ -CuI 2,64 Å [107] oder in β -Cu₂HgI₄ 2,61 Å [108]. Die Bindungslängen für die Kupfer-Schwefelkontakte zeigen mit Werten von 2,31 Å und 2,32 Å eine mit vergleichbaren Verbindungen übereinstimmende Größenordnung. Ähnliche Abstände finden sich in AgCuS mit Werten zwischen 2,26 Å und 2,29 Å [109] oder in KCu₃S₂ mit Bindungslängen zwischen 2,24 Å und 2,40 Å [110].

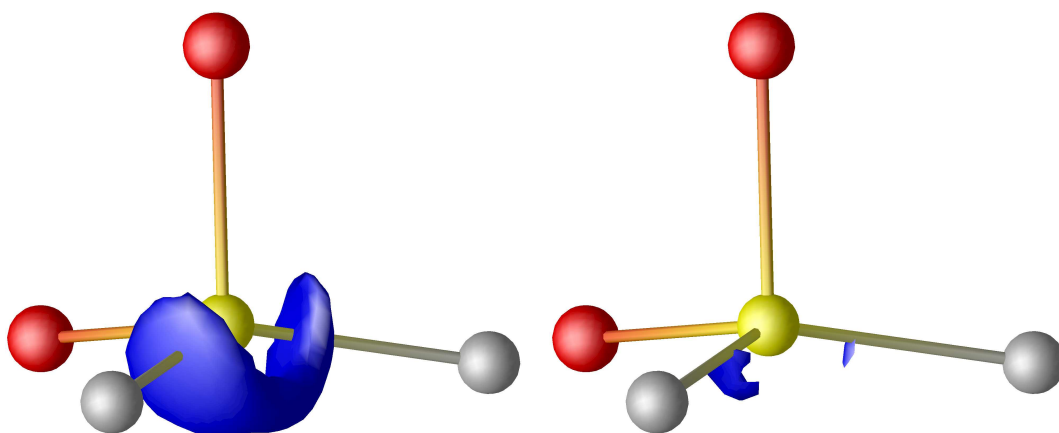
Die Schwefelatome in Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodid sind verzerrt tetraedrisch von zwei Kupferatomen und zwei Quecksilberatomen umgeben. Die



Atome	Abstand
S - Hg ^a	2,359(4) Å
S - Hg ^b	2,369(4) Å
S - Cu ^c	2,322(4) Å
S - Cu ^d	2,311(4) Å

Atome	Winkel
Hg ^a - S - Hg ^b	98,8(1)°
Cu ^c - S - Cu ^d	123,3(2)°
Hg ^a - S - Cu ^c	112,8(2)°
Hg ^a - S - Cu ^d	116,5(2)°
Hg ^b - S - Cu ^c	97,2(1)°
Hg ^b - S - Cu ^d	101,2(2)°

Abbildung 4.7: Koordinationssphäre des S-Atoms in CuHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $x, y, 1+z$; b: $-x, 2-y, \frac{1}{2}+z$; c: $-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; d: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$.



(a) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,85. (b) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,90.

Abbildung 4.8: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Schwefelatome in CuHgSI. Schwefelatome sind gelb, Quecksilberatome rot und Kupferatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet.

Koordinationssphäre sowie die zugehörigen interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Bindungslängen liegen, wie bereits bei der Diskussion der Koordinationssphären der Kationen erwähnt, alle im Größenordnungsbereich vergleichbarer Verbindungen. Wie bereits bei den im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Silberverbindungen, weist das Koordinationspolyeder des Schwefelatoms in CuHgSI deutliche Verzerrungen auf, die auf den sterischen Anspruch freier Elektronenpaare hindeuten. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde von CuHgSI die Elektronenlokalisierungsfunktion berechnet. Die Ergebnisse der ELF im Umkreis der Schwefelatome sind in Abbildung 4.8 für zwei verschiedene Isoflächen dargestellt. Ähnlich wie bei den Silber(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden weisen die freien Elektronenpaare des Schwefels auch in CuHgSI einen ausgeprägten p-Charakter auf. Das Koordinationspolyeder wird demnach unter Einbeziehung der freien Elektronen zu einer pseudo-trigonalen Bipyramide ergänzt.

Die Iodatome in CuHgSI sind von zwei Kupfer- und zwei Quecksilberatomen verzerrt teraedrisch umgeben. Bezieht man die zwei deutlich weiter entfernten Quecksilberatome noch in die Koordinationssphäre ein, so ergibt sich als Koordinationspolyeder ein stark verzerrtes trigonales Prisma. Eine Darstellung dieser Umgebung zeigt Abbildung 4.9, die Bindungslinien zu den weiter entfernten Iodaten sind gestrichelt eingezeichnet. Die nebenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der interatomaren Abstände und Bindungswinkel.

Eine Betrachtung der für die Umgebung der Iodatome berechnete Elektronenlokalisierungsfunktion zeigt ähnliche Zusammenhänge wie bei den zuvor diskutierten Silberverbindungen. Die Elektronen des Iodatoms weisen ebenfalls einen ausgeprägten p-Charakter auf, der in Abbildung 4.10 in Form zweier verschiedener Isoflächen dargestellt ist. Der sterische Anspruch der Elektronenpaare führt zu einer Deformation der Bindungswinkel, so dass innerhalb des Koordinationspolyeders Hg-I-Hg-Winkel von unter 60° beobachtet werden können.

Wie bereits in den zuvor beschriebenen Silberverbindungen bilden auch die Schwefel- und Iodatome in CuHgSI das Motiv einer verzerrt hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Verzerrung dieses Anionenteilgitters wird durch den sterischen Anspruch der freien Elektronenpaare der Schwefel- und Iodatome hervorgerufen. Die hexagonalen Schichten werden dabei in dem in Abbildung 1.5 (S. 10) mit 1-1 bezeichneten Anordnungsmuster mit Schwefel- und Iodaten gefüllt. Innerhalb dieser verzerrt hexagonalen Packung besetzen die Kupferatome ein Viertel der vorhandenen Tetraederlücken. Die Quecksilberatome sind innerhalb der Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken angeordnet. Durch die starke Abweichung des S-Hg-S-Bindungswinkels und der damit verbundenen Verschiebung der Quecksilberatome in Richtung zweier der vier umgebenden Iodatome (vgl. Abbildung 4.4) lässt sich die Koordinationssphäre der Quecksilberatome näherungsweise auch als stark verzerrtes Tetraeder beschreiben. Basierend hierauf ergibt sich für die Besetzung der Lücken im verzerrt hexagonalen Anionenteil-

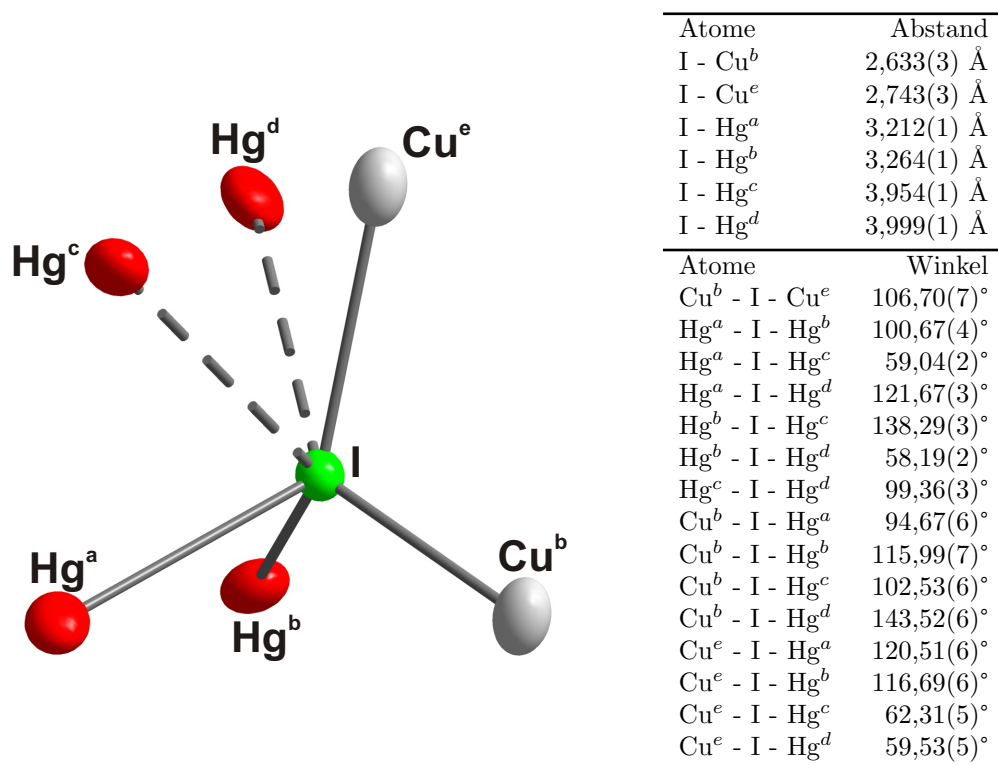


Abbildung 4.9: Koordinationssphäre des I-Atoms in CuHgSI. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieoperationen: a: $\frac{1}{2}+x$, $\frac{3}{2}-y$, z ; b: $1+x$, y , z ; c: $\frac{1}{2}-x$, $-\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}+z$; d: $1-x$, $2-y$, $\frac{1}{2}+z$; e: $1-x$, $1-y$, $\frac{1}{2}+z$.

gitter eine Belegung jeweils eines Viertels der Tetraederlücken mit Kupfer und Quecksilber. Als Archetyp dieses Strukturtyps der Zusammensetzung ABXY bzw. A₂X₂ ist ähnlich wie bereits bei Ag₂HgSI₂ der Wurtzitstrukturtyp anzusehen. Anders als in α-AgHgSI wird in CuHgSI ein dem Wurtzit entsprechendes Besetzungsmuster der Tetraederlücken ausgebildet. Eine vergleichende Darstellung der Strukturen von CuHgSI und Wurtzit ist in Abbildung 4.11 wiedergegeben. Zwischen den beiden Raumgruppentypen von CuHgSI und Wurtzit kann die in Abbildung 4.12 dargestellte Gruppe-Untergruppe-Beziehung formuliert werden. Eine deutlichere Übereinstimmung der z-Parameter der Kationenpositionen lässt sich darüber hinaus durch eine Umkehrung der c-Richtung und eine damit verbundene alternative Besetzung der Tetraederlücken erreichen.

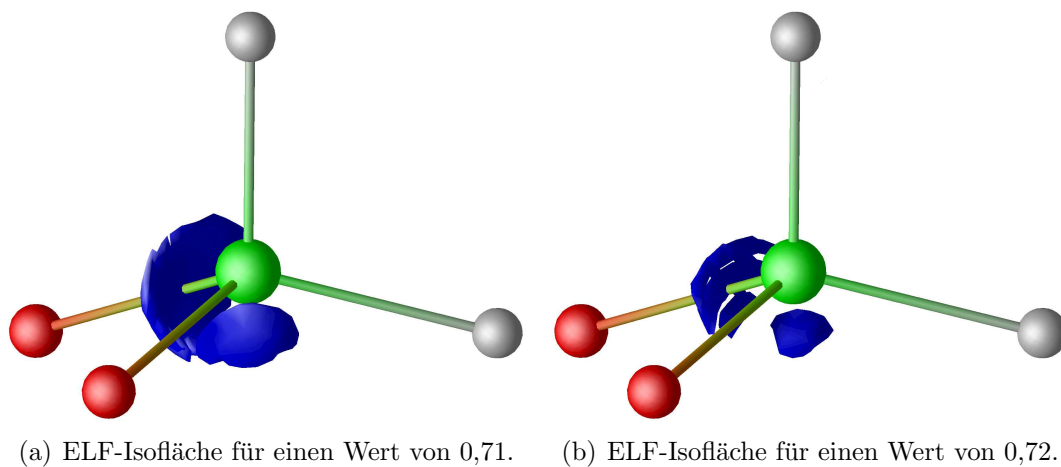


Abbildung 4.10: Elektronenlokalisierungsfunktion im Bereich der Iodatome in CuHgSI. Iodatome sind grün, Quecksilberatome rot und Kupferatome grau dargestellt. Die entsprechenden Isoflächen wurden blau eingezeichnet. Es sind nur die beiden nähergelegenen Quecksilberatome eingezeichnet.

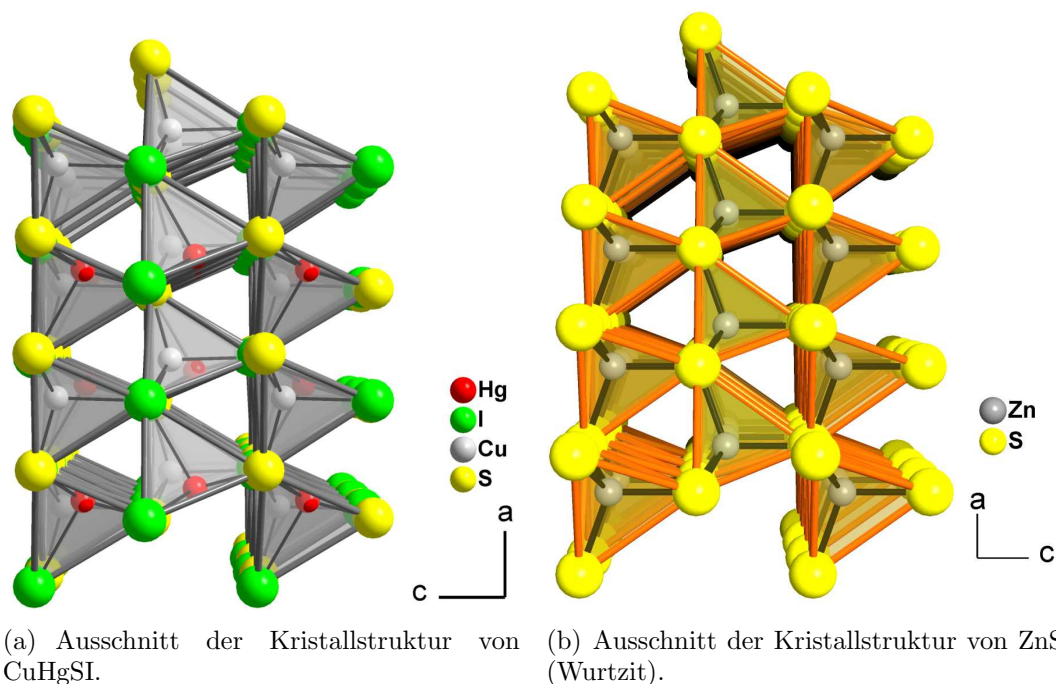


Abbildung 4.11: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von CuHgSI und Wurtzit.

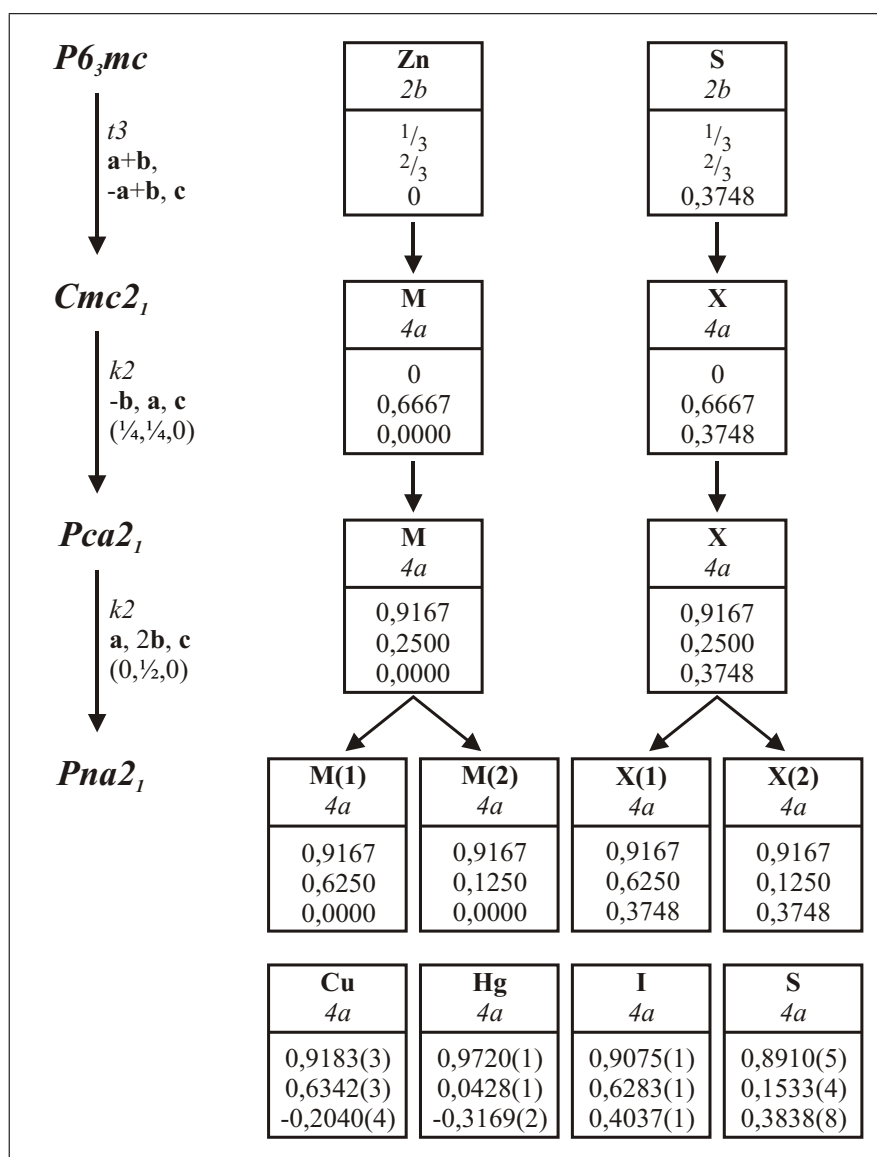


Abbildung 4.12: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen *Pna2₁* und *P6₃mc* und Vergleich der Lageparameter von Wurtzit und CuHgSI entsprechend [99].

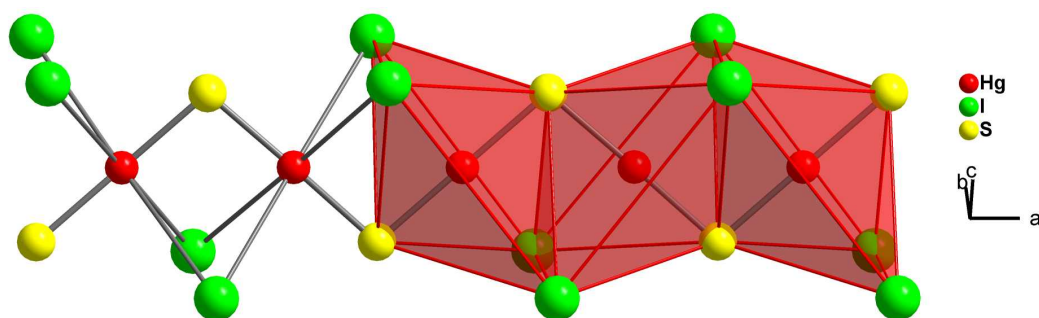
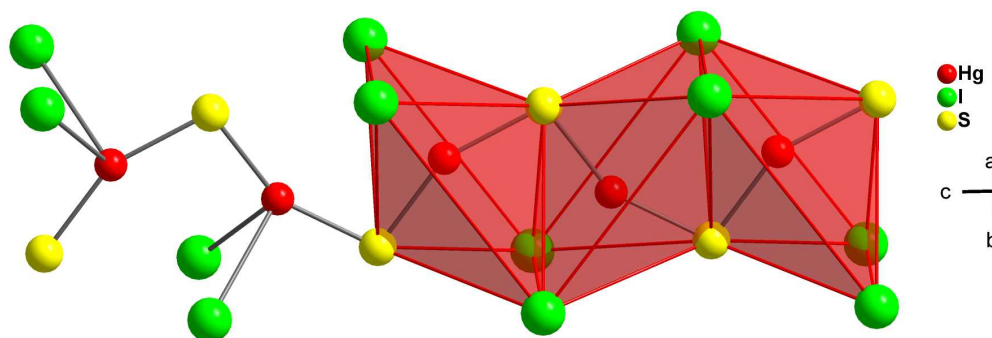
4.2.4 Vergleich der Kristallstruktur von CuHgSI mit bereits bekannten Verbindungen

Die Verbindung CuHgSI konnte erstmals von *R. Blachnik* und *H. A. Dreisbach* synthetisiert, jedoch nicht strukturell charakterisiert werden. Eine Indizierung der erhaltenen Röntgenpulverdaten war den Autoren ebenfalls nicht möglich [61].

Neben der bereits angesprochenen strukturellen Verwandtschaft mit Wurtzit zeigt die Kristallstruktur von CuHgSI gerade beim Vergleich der Quecksilber-Schwefel-Ketten deutliche Ähnlichkeiten mit der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Verbindung α -AgHgSI. Wie auch in der Silberverbindung sind die in CuHgSI auftretenden planaren Quecksilber-Schwefel-Zickzackketten gegeneinander verkippt angeordnet. Der Verkippfungswinkel beträgt bei CuHgSI 63° , während in α -AgHgSI die Verkipfung mit 66° nur geringfügig stärker ausgeprägt ist. Ähnliche Quecksilber-Chalkogen-Ketten sind zuvor lediglich in der Verbindung Hg(OH)F beobachtet worden, so dass α -AgHgSI und CuHgSI bisher die einzigen Vertreter einer solchen Kettenanordnung im Bereich der Quecksilber-Schwefel-Verbindungen darstellen.

Der Bindungswinkel der von einem Quecksilberatom ausgehenden Quecksilber-Schwefel-Bindungen zueinander ist im Fall des α -AgHgSI mit $172,5^\circ$ deutlich näher an der Linearität als bei CuHgSI mit $153,8^\circ$. Die Koordinationssphären der Quecksilberatome werden in beiden Verbindungen durch vier Iodatome zu einer [2+2+2]-Koordination erweitert, wobei zwei der Quecksilber-Iod-Abstände in CuHgSI deutlich elongiert sind. Sowohl in CuHgSI als auch in α -AgHgSI werden die so erhaltenen verzerrten Oktaeder über gemeinsame Flächen zu Strängen verknüpft, die untereinander über gemeinsame Ecken miteinander verbunden sind. Eine vergleichende Darstellung dieser Oktaeder-Stränge in beiden Verbindungen ist in Abbildung 4.13 dargestellt. In Abbildung 4.13(b) sind für CuHgSI nur die beiden kürzeren Quecksilber-Iod-Abstände eingezeichnet. Der auffälligste Unterschied der beiden Teilstrukturen bleibt die deutliche Abweichung von der Linearität der S-Hg-S-Baueinheiten im Falle des CuHgSI. Eine mögliche Erklärung dieser stärkeren Deformation ist in der unterschiedlichen Anordnung der Münzmetallatome in den beiden Verbindungen zu suchen.

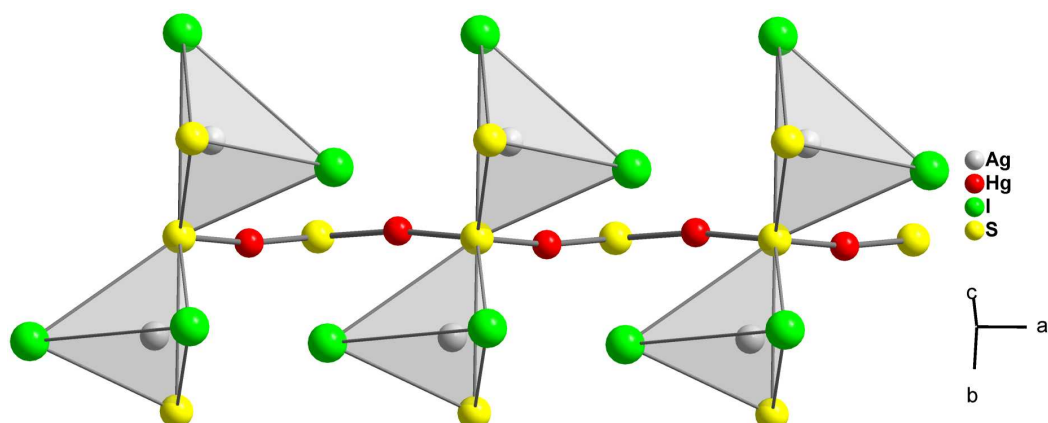
In Abbildung 4.14 ist für α -AgHgSI und CuHgSI jeweils ein senkrechter Blick auf die Kante der Quecksilber-Schwefel-Kette dargestellt. Für die jeweils nach oben zeigenden Schwefelatome sind die Koordinationspolyeder der angrenzenden Münzmetallatome eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die um die Kupferatome im CuHgSI gebildeten Tetraeder entlang der Quecksilber-Schwefel-Kette eine parallele Anordnung zueinander bilden. Die Spitzen der Tetraeder zeigen also auf beiden Seiten der Kette in dieselbe Richtung. In der Kristallstruktur von α -AgHgSI bilden die Tetraeder entlang der Quecksilber-Schwefel-Kette hingegen eine antiparallele Anordnung, so dass die Spitzen der gegenüberliegenden

(a) Oktaederstrang in α -AgHgSI.

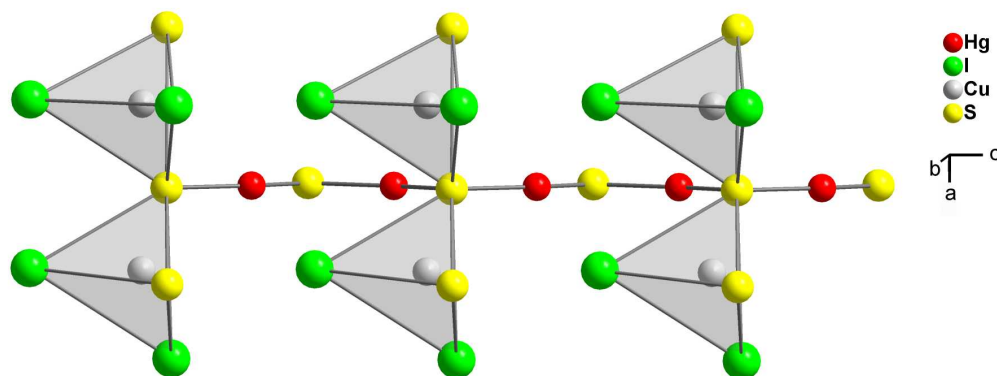
(b) Oktaederstrang in CuHgSI.

Abbildung 4.13: Vergleich der Quecksilberkoordinationen in α -AgHgSI und CuHgSI.

Tetraeder in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Eine mögliche Erklärung für diese Anordnung ist der größere Platzbedarf der Silberatome im Vergleich zu den Kupferatomen. Hierdurch ist eine parallele, sozusagen ekliptische Anordnung der Münzmetallatome wie bei CuHgSI nicht möglich, so dass das System eine antiparallele, gestaffelte Anordnung bevorzugt. Diese gestaffelte Anordnung sorgt außerdem für eine gleichmäßigere Verteilung der durch die Silberkationen erzeugten positiven Ladungen über die Kettenstruktur. Diese Gleichmäßigkeit wird im Falle des CuHgSI durch die ekliptische Anordnung der Kupferkationen aufgehoben. Die so erzeugten Schwerpunkte positiver Ladung führen zu einer Abstoßung der Quecksilberatome, was eine stärkere Deformation der Quecksilber-Schwefel-Kette zur Folge hat. In Abbildung 4.15 ist zur weiteren Erläuterung eine vergleichende Darstellung der entsprechenden Teilstrukturen in α -AgHgSI und CuHgSI gezeigt. Dargestellt ist ein Blick auf die Fläche der Quecksilber-Schwefel-Kette mit den oberhalb und unterhalb an die Schwefelatome angrenzenden Koordinationspolyeder der Münzmetallatome.



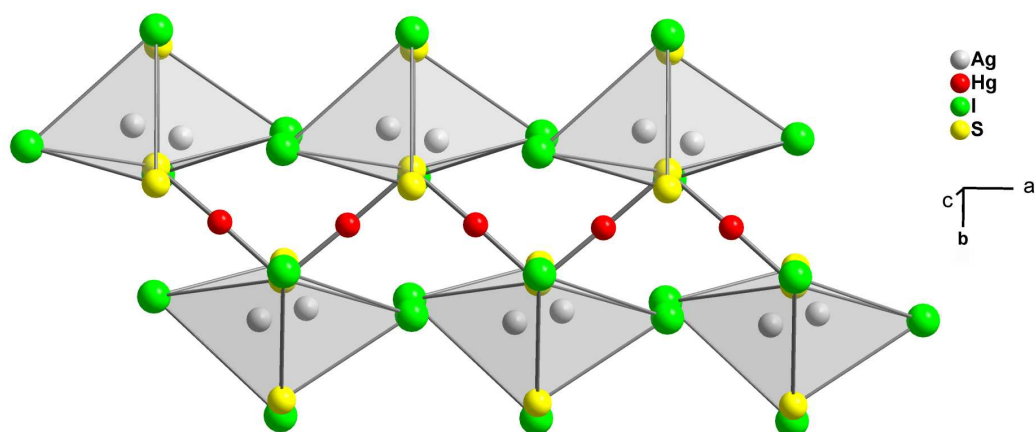
(a) Strukturausschnitt aus α -AgHgSI. Senkrechter Blick auf eine Quecksilber-Schwefel-Kette mit angrenzenden Silber-Koordinationspolyedern.



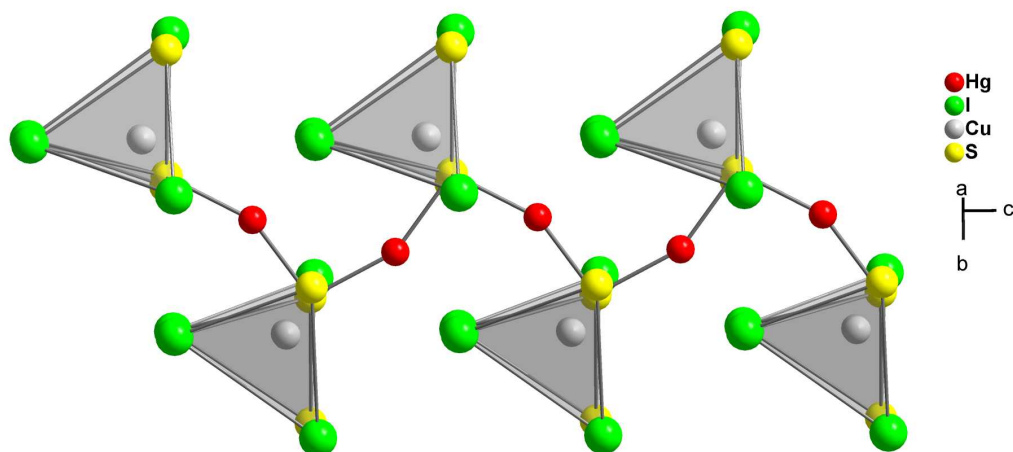
(b) Strukturausschnitt aus CuHgSI. Senkrechter Blick auf eine Quecksilber-Schwefel-Kette mit angrenzenden Kupfer-Koordinationspolyedern.

Abbildung 4.14: Vergleichende Darstellung der Münzmetallanordnungen in α -AgHgSI und CuHgSI.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in den Kristallstrukturen von CuHgSI und α -AgHgSI auftretenden Unterschiede gut mit dem Austausch des Münzmetallkations und den damit geänderten sterischen Ansprüchen zu erklären sind. Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch die Struktur der entsprechenden Gold(I)-Verbindung, soweit diese existiert. Entsprechende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit führten zu keinem Ergebnis.



(a) Strukturausschnitt aus $\alpha\text{-AgHgSI}$. Blick auf die Fläche einer Quecksilber-Schwefel-Kette mit angrenzenden Silber-Koordinationspolyedern.



(b) Strukturausschnitt aus CuHgSI . Blick auf die Fläche einer Quecksilber-Schwefel-Kette mit angrenzenden Kupfer-Koordinationspolyedern.

Abbildung 4.15: Vergleich der Münzmetallanordnungen entlang der Quecksilber-Schwefel-Ketten in $\alpha\text{-AgHgSI}$ und CuHgSI .

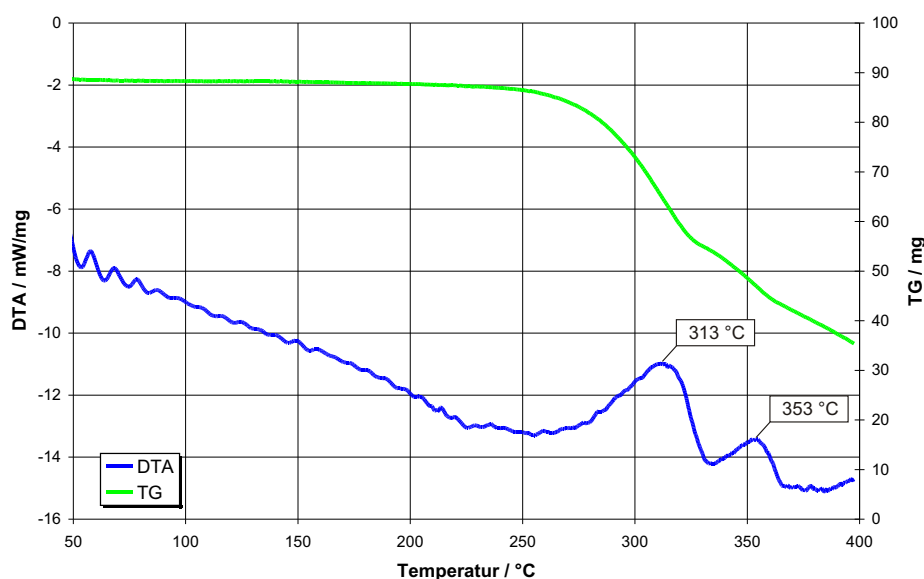


Abbildung 4.16: Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie von CuHgSI . Dargestellt ist der erste Aufheizzyklus der Probe zwischen $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrate von $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die DTA ist durch die blaue Kurve symbolisiert, die TG ist grün dargestellt. Messsignale in positiver Richtung sind endotherm.

4.2.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Die differenzthermoanalytischen Messungen an CuHgSI wurden in einem Temperaturbereich von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Heizrate bei der Messung betrug $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die erhaltenen Messkurven für das DTA-Signal und die Thermogravimetrie sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Im DTA-Signal konnten im untersuchten Temperaturbereich zwei endotherme Ereignisse bei $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $353\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgezeichnet werden. Da bei $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeitgleich eine Abnahme des Probengewichts von etwa 39% zu verzeichnen ist, ist der bei dieser Temperatur beobachtete Umwandlungspunkt als Zersetzung von CuHgSI und Sublimation von HgS und HgI_2 zu interpretieren. Dies konnte durch die Auswertung der nach der DTA-Untersuchung aufgenommenen Röntgenpulverdaten bestätigt werden. Im aufgenommenen Pulverdiffraktogramm konnten nur Reflexe von CuI und $\beta\text{-HgS}$ beobachtet werden.

4.2.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung von CuHgSI wurden außerdem FT-IR- und Raman-Spektren angefertigt. Das in Abbildung 4.18 gezeigte Raman-Spektrum wurde mit der Erregerwellenlänge $\lambda=647,10$ nm unter Verwendung eines Argon-Lasers angefertigt.

Auch nach wiederholten Messungen konnten für CuHgSI weder im FT-IR-Spektrum noch im Raman-Spektrum einzelne Signale zufriedenstellend aufgelöst werden. Im Raman-Spektrum zeigen sich neben den bei kleinen Wellenzahlen auftretenden Gitterschwingungen Intensitäten bei 130 bis 140 cm^{-1} , die mit hoher Wahrscheinlichkeit Cu-I-Valenzschwingungen zuzuordnen sind [111]. Weitere schwache Intensitäten bei etwa 300 cm^{-1} sind wahrscheinlich durch Hg-S-Valenzschwingungen zu begründen [85].

Im FT-IR-Spektrum ließen sich auch nach wiederholten Messversuchen keine Banden auflösen. Eines der gemessenen FT-IR-Spektren von CuHgSI ist in Abbildung 4.17 wiedergegeben.

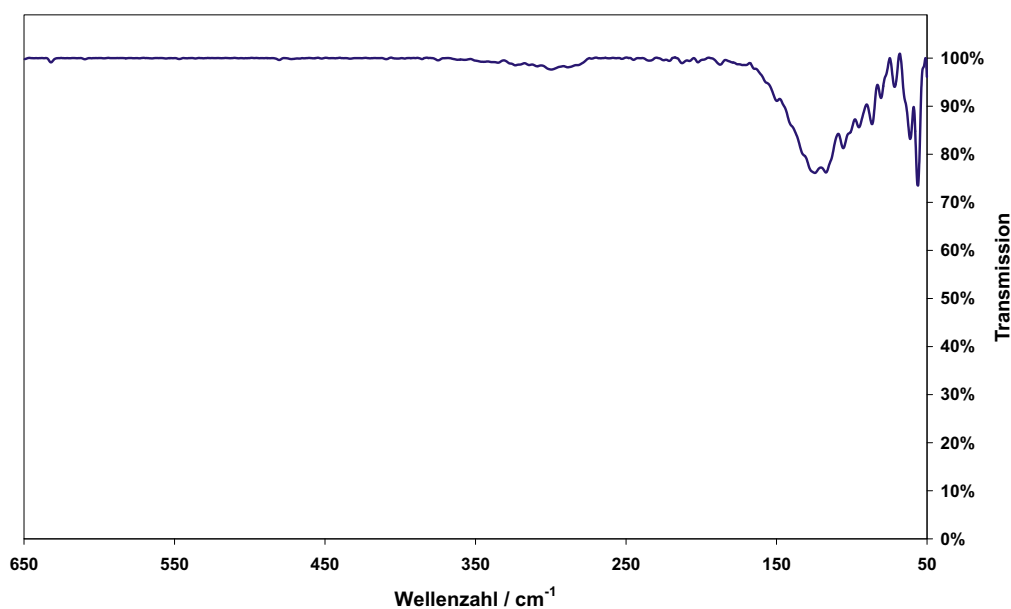


Abbildung 4.17: FT-IR-Spektrum von CuHgSI.

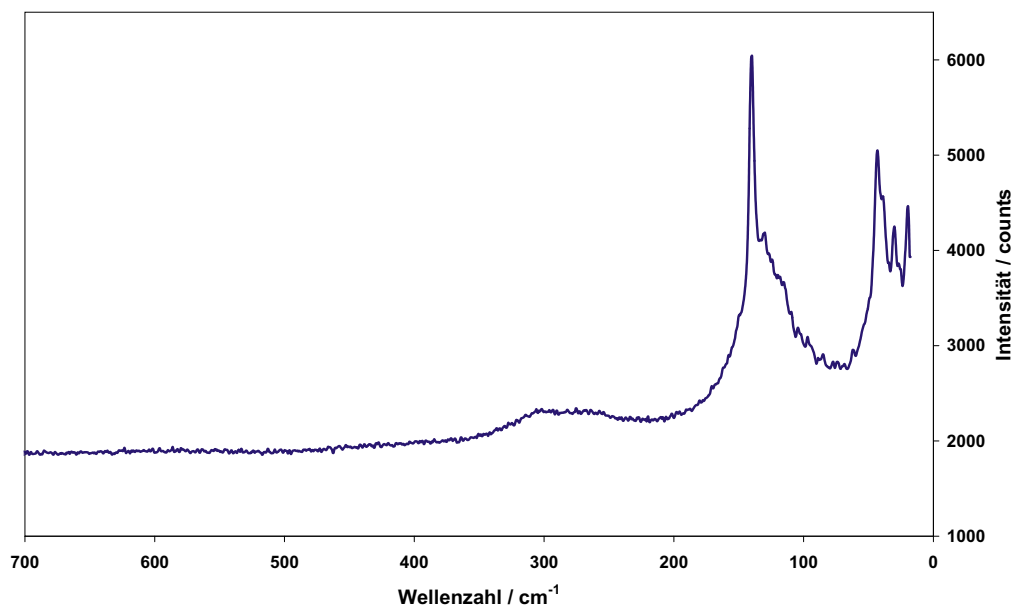


Abbildung 4.18: Raman-Spektrum von CuHgSI.

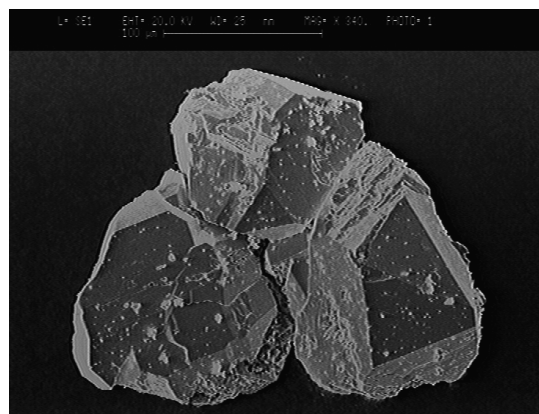
4.3 Die Verbindung CuHg₂S₂I

4.3.1 Darstellungsmethode

Die Verbindung CuHg₂S₂I kann durch hydrothermale Umsetzung von Kupferiodid mit rotem Quecksilbersulfid dargestellt werden. Zur Synthese wurden 145,2 mg (0,76 mmol) CuI (p.a., Fluka) und 354,8 mg (1,52 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermengt und in eine Quarzglasampulle überführt. Das Substanzgemenge wurde mit 0,5 mL 7%iger Iodwasserstoffsäure überschichtet und die Ampulle nach Evakuieren zugeschmolzen. Der Füllungsgrad der Ampulle betrug ca. 40%. Die so vorbereitete Ampulle wurde in einen Stahlautoklaven eingebracht, dessen verbleibendes Innenvolumen zu 40% mit dest. Wasser gefüllt wurde. Nach dem Verschließen des Druckbehälters erfolgte die Umsetzung bei 300 °C in einem Zeitraum von 150 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte CuHg₂S₂I in Form von nahezu schwarzen Prismen erhalten werden. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines auf diese Weise erhaltenen Kristallverbandes ist in Abbildung 4.19 dargestellt. An mehreren Kristallen durchgeführte EDX-Analysen ergaben die mittlere Zusammensetzung 17 atom% Cu, 32 atom% Hg, 17 atom% I und 34 atom% S. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der mittels der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Zusammensetzung CuHg₂S₂I.

Abbildung 4.19:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ -Kristalls. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht $100\text{ }\mu\text{m}$.



Die Darstellung von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ war ebenfalls durch festkörperchemische Umsetzung der oben angegebenen Mengen an CuI und $\alpha\text{-HgS}$ möglich, jedoch konnten auf diesem Wege nur mikrokristalline Präparate erhalten werden.

4.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse an Kupfer(I)-Diquecksilber(II)-disulfidiodid wurden ausgewählte Einkristalle in Glaskapillaren mit $0,3\text{ mm}$ Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen wurden unter Verwendung eines κ -CCD-Vierkreisdiffraktometers durchgeführt. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe des Programmpaketes *Denzo/Scalepack* [69] einer Datenreduktion unterzogen. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte unter Anwendung des Programms *SHELXS86* [71] auf dem Wege direkter Methoden. Die anschließende Strukturverfeinerung wurde basierend auf F^2 mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome mit dem Programm *SHELXL97* [90] durchgeführt.

In Tabelle 4.6 sind Einzelheiten zur Datenerfassung und Kristallstrukturbestimmung sowie die kristallographischen Daten von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ zusammengefasst. Die Tabelle 4.7 zeigt eine Übersicht der ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome, sowie der äquivalenten isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.8 wiedergegeben. Die Tabellen 4.9 und 4.10 enthalten eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände und Bindungswinkel in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$.

4.3.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$

Die Verbindung Kupfer(I)-Diquecksilber(II)-disulfidiodid kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe $Cmc2_1$ (Nr. 36) [104]. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.20 wiedergegeben.

Tabelle 4.6: Kristallographische Daten von CuHg₂S₂I und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	Kupfer(I)-Diquecksilber(II)-disulfidiodid
Summenformel	CuHg ₂ S ₂ I
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Cmc2₁</i> (Nr. 36)
Elementarzellenparameter	a = 12,618(3) Å b = 7,224(1) Å c = 6,937(1) Å
Volumen der Elementarzelle	632,30 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Farbe	dunkelrot bis schwarz
Kristallgestalt	Würfel
Kristallgröße	0,2 × 0,2 × 0,2 mm ³
Absorptionskoeffizient μ	57,17 mm ⁻¹
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän-K α ($\lambda=0,71073$ Å)
Messbereich	7,0° ≤ 2 θ ≤ 61,7°
Reflexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -10 ≤ k ≤ 10 -9 ≤ l ≤ 9
Zahl der gemessenenen Reflexe	3776
Zahl der unabhängigen Reflexe	1039
Completeness	99,5%
interner R-Wert	6,30 %
F ₀₀₀	1096,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	33
R-Wert für alle Reflexe	4,73 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe > 4 σ	3,81 % [874]
wR2	8,79 %
Goodness of Fit GooF	1,048
minimale Restelektronendichte	-2,15 e·Å ⁻³
maximale Restelektronendichte	2,55 e·Å ⁻³ [d(Cu/Hg)=0,66 Å]

Tabelle 4.7: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in CuHg₂S₂I mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckoff- symbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung
Hg(1)	4a	0	0,2605(2)	0,5195(1)	0,0480(4)	
Hg(2)	8b	0,1993(1)	0,3808(2)	0,9056(2)	0,0481(5)	0,470(7)
Cu	8b	0,1993(1)	0,3808(2)	0,9056(2)	0,0481(5)	0,530(7)
I	4a	0	0,1825(2)	0,0614(2)	0,0234(3)	
S	8b	0,1819(3)	0,3316(6)	0,5662(7)	0,0357(8)	

Tabelle 4.8: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in CuHg₂S₂I entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0245(4)	0,0678(7)	0,0517(6)	0,0098(5)	0	0
Hg(2)	0,0478(7)	0,0518(8)	0,0448(7)	-0,013(5)	-0,0027(5)	0,0048(5)
Cu	0,0478(7)	0,0518(8)	0,0448(7)	-0,013(5)	-0,0027(5)	0,0048(5)
I	0,0272(5)	0,0212(5)	0,0219(5)	0,0007(5)	0	0
S	0,027(1)	0,039(2)	0,041(2)	-0,009(2)	-0,001(2)	-0,003(1)

Tabelle 4.9: Ausgewählte interatomare Abstände in CuHg₂S₂I. Die mit Hg(2) und Cu statistisch besetzten Lagen sind nur mit Cu gekennzeichnet.

Atome	Abstand / \AA		Atome	Abstand / \AA	
Hg(1) - S	2,374(4)	(x2)	I - Cu	3,089(1)	(x2)
Hg(1) - I	3,214(2)		I - Hg(1)	3,214(2)	
Hg(1) - I	3,227(2)		I - Hg(1)	3,227(2)	
Hg(1) - Cu	3,696(2)	(x2)	I - Hg(1)	3,802(2)	
Hg(1) - Cu	3,775(2)	(x2)	I - S	4,016(4)	
Hg(1) - Hg(1)	4,900(2)	(x2)	I - I	4,357(2)	(x2)
Cu - S	2,368(5)		S - Cu	2,368(5)	
Cu - S	2,391(5)		S - Hg(1)	2,374(4)	
Cu - S	2,417(4)		S - Cu	2,391(5)	
Cu - I	3,089(1)		S - Cu	2,417(4)	
Cu - Hg(1)	3,696(2)		S - S	4,000(3)	(x2)
Cu - Hg(1)	3,775(2)		S - I	4,016(4)	
Cu - Cu	3,832(2)	(x2)	S - S	4,064(4)	(x2)

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungswinkel in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$. Die mit Hg(2) und Cu statistisch besetzten Lagen sind nur mit Cu gekennzeichnet.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
S - Hg(1) - S	150,4(1)°	Cu - I - Cu	108,98(3)°
I - Hg(1) - I	76,28(3)°	Cu - I - Hg(1)	60,80(3)°
I - Hg(1) - I	85,14(4)°	Cu - I - Hg(1)	65,50(3)°
I - Hg(1) - I	94,38(3)°	Cu - I - Hg(1)	105,28(4)°
I - Hg(1) - I	104,20(4)°	Cu - I - Hg(1)	115,47(3)°
Weitere Werte in Abbildung 4.21		Weitere Werte in Abbildung 4.24	
S - Cu - S	113,4(2)°	Cu - S - Hg(1)	102,4(2)°
S - Cu - S	114,6(2)°	Cu - S - Hg(1)	104,8(2)°
S - Cu - S	125,8(2)°	Cu - S - Hg(1)	113,6(2)°
Weitere Werte in Abbildung 4.22		Weitere Werte in Abbildung 4.23	

Die Darstellung zeigt einen perspektivischen Blick in Richtung der kristallographischen b-Achse.

In der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ besetzen die vorhandenen Kationen zwei kristallographisch unabhängige Positionen. Hg(1)-Atome befinden sich hierbei auf einer vierzähligen Lage, während Hg(2)- und Cu(1)-Atome zu gleichen Teilen auf einer achtzähligen Lage statistisch verteilt angeordnet sind.

Hg(1)-Atome werden in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ ähnlich wie auch in den anderen bisher beschriebenen Verbindungen von zwei Schwefelatomen annähernd linear koordiniert. Der Bindungswinkel der beiden Quecksilber-Schwefel-Bindungen weist mit 150,4° die bisher stärkste bei den Münzmetall-Quecksilber-sulfidhalogeniden beobachtete Deformation von der Linearität auf. Die interatomaren Abstände liegen mit einem Wert von 2,37 Å im Bereich der Bindungslänge in Zinnober (2,38 Å [9]) oder anderer Quecksilber-Schwefel-Verbindungen. Die Koordinationssphäre der Hg(1)-Atome wird durch zwei Iodatome zu einem verzerrten Tetraeder ergänzt, in dem das Quecksilberatom eine Position außerhalb der Zentrums besetzt. Die zwei Iodatome besitzen einen Abstand von etwa 3,2 Å zum Quecksilberatom, was darauf hindeutet, dass die Quecksilber-Iod-Bindungen aufgrund der beobachteten interatomaren Abstände nur als sekundäre, sehr schwache attraktive Wechselwirkungen anzusehen sind. Vergrößert man den betrachteten Radius um das Quecksilberatom auf über 4,0 Å so wird die Umgebung der Hg(1)-Atome durch zwei weitere Iodatome in Abständen von 3,80 Å und 4,03 Å zu einer [2+2+2]-Koordination erweitert. Die Art der Koordinationssphäre erinnert hierbei stark an die schon in CuHgSI beobachtete Umgebung der Quecksilberatome, wobei die Verschiebung des Quecksilberatoms in Richtung zweier der umgebenden Iodatome noch deutlicher ausgeprägt ist. Die Koordinationssphäre der Hg(1)-Atome in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ ist deshalb besser als verzerrtes Tetraeder zu beschreiben, in dem das Quecksilberatom in Richtung der durch die beiden

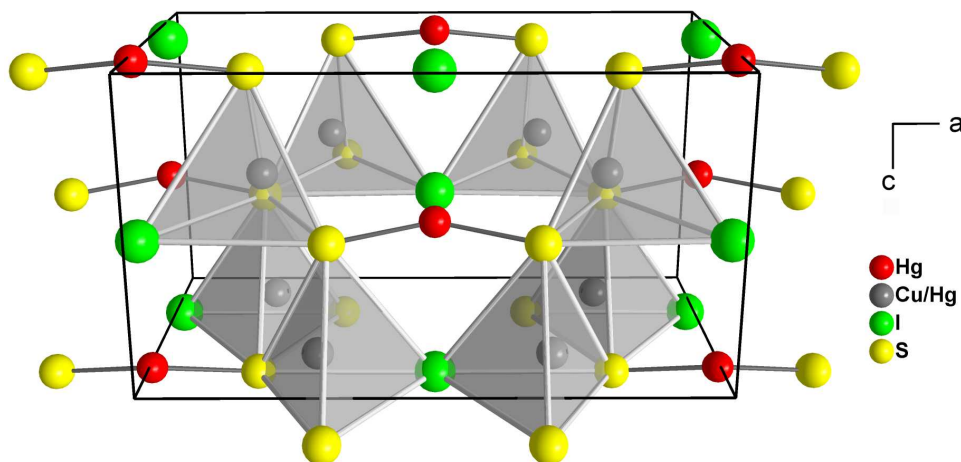
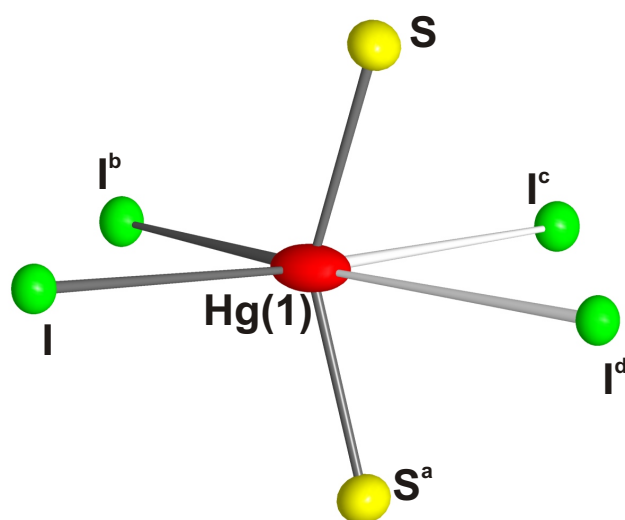


Abbildung 4.20: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ mit einem perspektivischen Blick entlang $[010]$. Die Koordinationssphären der Kupfer-Atome sind durch Tetraeder dargestellt.

Schwefelatome gebildeten Tetraederkante aus dem Zentrum verschoben ist. Abbildung 4.21 zeigt die Koordinationssphäre der $\text{Hg}(1)$ -Atome zusammen mit den interatomaren Abständen und ausgewählten Bindungswinkeln. Die Bindungslinien zu den beiden weiter entfernten Iodatomen sind farblich abgeschwächt eingezeichnet.

Die von den Atomen Cu und $\text{Hg}(2)$ statistisch besetzte Position besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordination aus drei Schwefelatomen und einem Iodatom. Das Kation besetzt dabei eine in Richtung der durch die Schwefelatome aufgespannte Dreiecksfläche verschobene Position außerhalb des Tetraederzentrums. Die beschriebene Koordinationssphäre ist in Abbildung 4.22 dargestellt. Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind ebenfalls angegeben. Die Metall-Schwefel-Abstände liegen mit Werten zwischen $2,37 \text{ \AA}$ und $2,42 \text{ \AA}$ sowohl für Kupfer als auch für Quecksilber im Wertebereich vergleichbarer Verbindungen. So beträgt der Kupfer-Schwefel-Abstand in KCu_3S_2 zwischen $2,24 \text{ \AA}$ und $2,40 \text{ \AA}$ [110], in BaCu_2S_2 liegt die Bindungslänge bei $2,41 \text{ \AA}$ [112]. Vergleichbare Quecksilber-Schwefel-Bindungslängen finden sich in Zinnober mit $2,38 \text{ \AA}$ [9] oder in $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ mit Werten zwischen $2,40 \text{ \AA}$ und $2,42 \text{ \AA}$ [91]. Der in der hier betrachteten Koordinationssphäre beobachtete Metall-Iod-Abstand liegt mit einer Länge von $3,089 \text{ \AA}$ in der Größenordnung der entsprechenden interatomaren Abstände in $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ ($d_{\text{Hg-I}}=3,00\text{-}3,22 \text{ \AA}$ [91]). Bindungslängen für Kupfer(I)-Iod-Bindungen liegen in den meisten Verbindungen bei Werten um $2,6 \text{ \AA}$ bis $2,7 \text{ \AA}$ und somit unterhalb des hier beobachteten Abstandes.

Eine so deutlich ausgeprägte tetraedrische Umgebung für Quecksilber(II)-Io-



Atome	Abstand
Hg(1) - S, S ^a	2,374(4) Å
Hg(1) - I	3,227(2) Å
Hg(1) - I ^b	3,214(2) Å
Hg(1) - I ^c	3,802(2) Å
Hg(1) - I ^d	4,034(2) Å
Atome	Winkel
S - Hg(1) - S ^a	150,4(1)°
I - Hg(1) - I ^b	85,14(4)°
I ^b - Hg(1) - I ^c	76,28(3)°
I ^c - Hg(1) - I ^d	94,38(3)°
I ^d - Hg(1) - I	104,20(4)°
S - Hg(1) - I	99,9(1)°
S - Hg(1) - I ^b	101,7(1)°
S - Hg(1) - I ^c	84,1(1)°
S - Hg(1) - I ^d	77,0(1)°

Abbildung 4.21: Koordinationssphäre des Hg(1)-Atoms in CuHg₂S₂I. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrioperationen: a: -x, y, z; b: -x, -y, $\frac{1}{2}+z$; c: x, y, 1+z; d: -x, 1-y, $\frac{1}{2}+z$.

nen konnte im Rahmen dieser Arbeit bisher noch nicht beobachtet werden. Die Quecksilber-Koordinationssphären ähnelten alle der auch für das Hg(1)-Atom in CuHg₂S₂I beobachteten verzerrten [2+2+2]-Koordination aus zwei Schwefel und vier Halogenatomen. Hierbei konnten deutliche Unterschiede im Verzerrungsgrad der Koordinationspolyeder beschrieben werden. So zeigen sich in den Silberverbindungen geringere Deformationen, so dass die Koordination der Quecksilberatome als ein aus zwei Schwefel und vier Halogenatomen aufgebautes Oktaeder beschrieben werden kann. In den beiden Kupferverbindungen CuHgSI und CuHg₂S₂I zeigen sich für die Halogenatome zwei nähere und zwei weitere interatomare Abstände. Zusammen mit der deutlicheren Deformation des S-Hg-S-Bindungswinkels ergibt sich so für die Quecksilberatome der Sorte Hg(1) in CuHg₂S₂I eine stark verzerrt tetraedrische Koordination. Während die Umgebung der Hg(1)-Atome in CuHg₂S₂I jedoch immer noch deutliche Gemeinsamkeiten mit der oktaedrischen Koordination in Zinnober zeigt, lassen sich bei den Atomen der Sorte Hg(2) deutliche Parallelen zur tetraedrischen Koordination beispielsweise in Metacinnabarit erkennen (vgl. Kapitel 1).

Für Kupfer(I)-Ionen werden sowohl tetraedrische, als auch trigonale planare Koordinationssphären beobachtet. Eine Verschiebung des Kations aus dem

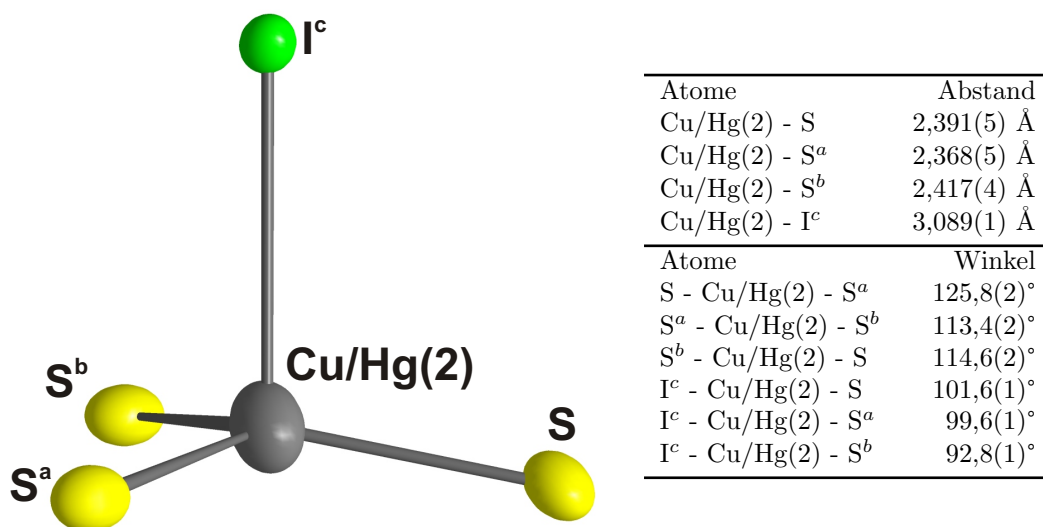


Abbildung 4.22: Koordinationssphäre des Cu- und Hg(2)-Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrioperationen: $a: x, 1-y, \frac{1}{2}+z$; $b: \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; $c: x, y, 1+z$.

Tetraederzentrum in Richtung der durch die Schwefelatome aufgespannte Dreiecksfläche ist somit nicht überraschend. Ähnliche Koordinationssphären für Kupfer(I)-Ionen treten unter Anderem in den verschiedenen Modifikationen des Kupfer(I)-sulfids auf. Hier sind die Kupferionen tetraedrisch, trigonal-planar und linear von Schwefelatomen umgeben [113, 114].

Zu den für die kristallographische Lage erhaltenen Besetzungsfaktoren ist anzumerken, dass die erhaltenen Werte in einem Bereich von etwa der vierfachen Standardabweichung mit den theoretisch zu erwartenden Besetzungen von 0,5 übereinstimmen. Inwieweit die leicht erhöhte Besetzung der Position mit Kupferionen auf das eventuelle Vorhandensein geringer Mengen Kupfer(II)-ionen hindeutet, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Oxidative Prozesse bei Kupfer(I)-Verbindungen konnten besonders im Bereich der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidchloride bei einigen Umsetzungen in geringem Maße beobachtet werden. Bei Präparaten zur Synthese von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ konnten jedoch in keinem der durchgeführten Experimente Anzeichen für solche Redoxreaktionen ermittelt werden, so dass Erhöhung der Oxidationsstufe der Kupferionen in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ unwahrscheinlich ist.

Ob die statistische Besetzung der genannten Position mit einer erhöhten Beweglichkeit der Ionen verbunden ist, könnte über die Bestimmung der Ionen-

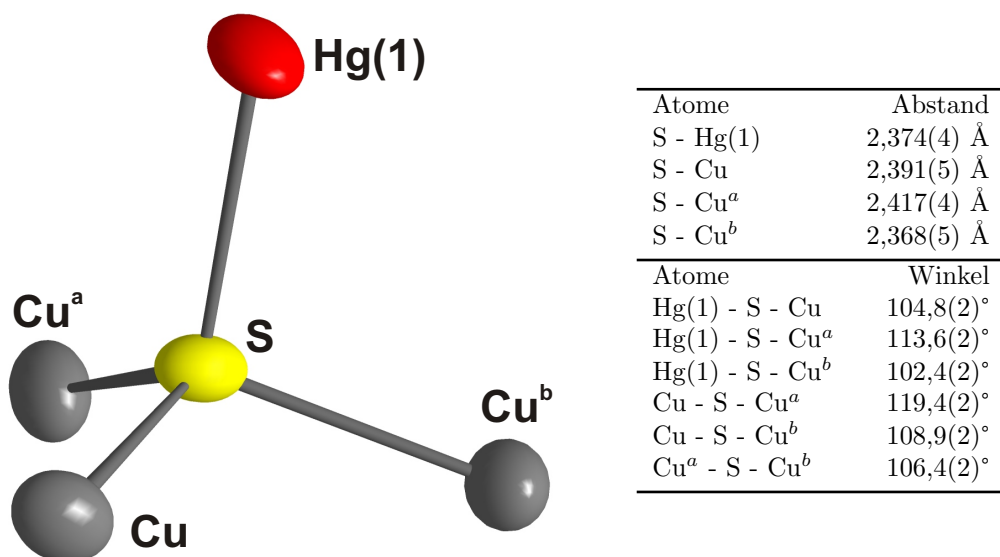


Abbildung 4.23: Koordinationssphäre des S-Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die fehlbesetzten kristallographischen Lagen sind zur besseren Übersicht nur mit Cu gekennzeichnet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}-y$, $-\frac{1}{2}+z$; b: x , $1-y$, $-\frac{1}{2}+z$.

leitfähigkeit der Substanz ermittelt werden. Auf entsprechende impedanzspektroskopische Untersuchungen an $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ musste jedoch verzichtet werden, da die Verbindung nicht in ausreichender Menge phasenrein präpariert werden konnte.

Die Schwefelatome in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ sind verzerrt tetraedrisch von einer Hg(1)-Lage und drei der fehlbesetzten Cu- bzw. Hg(2)-Lagen umgeben. Hierdurch ergibt sich die in Abbildung 4.23 dargestellte Koordinationssphäre mit den angegebenen Werte für die interatomaren Abstände und Bindungswinkel. Wie bereits bei der Diskussion der Koordinationssphären der Kationen erwähnt, liegen die interatomaren Abstände zwischen den Schwefel- und den Metall-Atomen im zu erwartenden Größenbereich. Es fällt auf, dass die Verzerrung der Tetraedergeometrie nicht so ausgeprägt ist, wie in den bisher beschriebenen Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein schwächerer p-Charakter der freien Elektronenpaare des Schwefelatoms und der damit verbundene geringere sterische Anspruch. Die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion könnte hierfür wertvolle Hinweise liefern. Auf eine Berechnung der ELF musste jedoch für $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ leider verzichtet werden, da

die beobachtete Cu/Hg-Fehlordnung zu Verfälschungen der erhaltenen Werte führen kann und die Behandlung einer solchen Teilbesetzung programmtechnisch nicht möglich ist.

Die Koordinationssphäre der Iodatome wird durch vier Hg(1)-Lagen und zwei weitere teilbesetzte Cu/Hg(2)-Lagen aufgebaut. Hierbei bilden die Hg(1)-Atome eine verzerrt quadratisch planare Umgebung um das zentrale Iodatom, die oberhalb und unterhalb durch je eine Cu/Hg(2)-Position ergänzt wird. Die so aufgebaute unregelmäßig geformte Koordinationssphäre ist in Abbildung 4.24 zusammen mit ausgewählten interatomaren Abständen und Bindungswinkeln dargestellt.

Ähnlich wie in den Kristallstrukturen von α - und β - AgHgSI , Ag_2HgSI_2 und CuHgSI bilden die Schwefel- und Iodatome auch in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ zusammen das Motiv einer verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Anordnung der beiden Anionensorten ist hierbei aufgrund der veränderten Zusammensetzung im Vergleich zu Ag_2HgSI_2 invertiert und entspricht dem in Abbildung 1.6 (S. 11) mit W-0 gekennzeichneten wabenartigen Muster. In der hexagonalen Kugelpackung werden ein Sechstel der vorhandenen Tetraederlücken durch Hg(1)-Atome gefüllt, während ein Drittel der vorhandenen Tetraederlücken von der statistisch besetzten Cu/Hg(2)-Lage besetzt wird. Dieses Auffüllungsmuster ist in Abbildung 4.25 mit einem Blick entlang der kristallographischen c-Achse dargestellt. Die mit nicht-fehlgeordneten Hg(1)-Atomen besetzten Tetraederlücken sind rot eingezeichnet, während die durch Cu- und Hg(2)-Atome statistisch besetzten Tetraederlücken grau hervorgehoben sind. Die Koordinationspolyeder der Kationen sind allseitig mit weiteren Tetraedern eckenverknüpft. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls die verzerrt hexagonale Anordnung der Schwefel- und Iodatome parallel zur ab-Ebene.

4.3.4 Vergleich der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ mit bereits bekannten Verbindungen

Anders als in Ag_2HgSI_2 , wo auch ein Teil der vorhandenen Oktaederlücken der verzerrten hexagonal dichtesten Packung mit Kationen besetzt werden, sind in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ nur Tetraederlücken besetzt. Mit der bekannten Summenformel ergibt sich für den Archetyp von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ die Zusammensetzung $\text{AB}_2\text{X}_2\text{Y}$ oder bei gleichgeladenen Anionen A_3X_3 . Zusammen mit der genannten Anordnung der besetzten Tetraederlücken ergibt sich für $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ eine enge strukturelle Verwandtschaft zur Kristallstruktur des Wurtzits [100]. In der hexagonalen Modifikation des Zinksulfids bilden die Schwefelatome das Motiv einer hexagonal dichtesten Kugelpackung in der die Zinkatome die Hälfte der vorhandenen Tetraederlücken besetzen. Die Verknüpfung dieser Tetraeder erfolgt allseitig über gemeinsame Ecken mit dem auch in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ beobachteten Muster. Wie schon

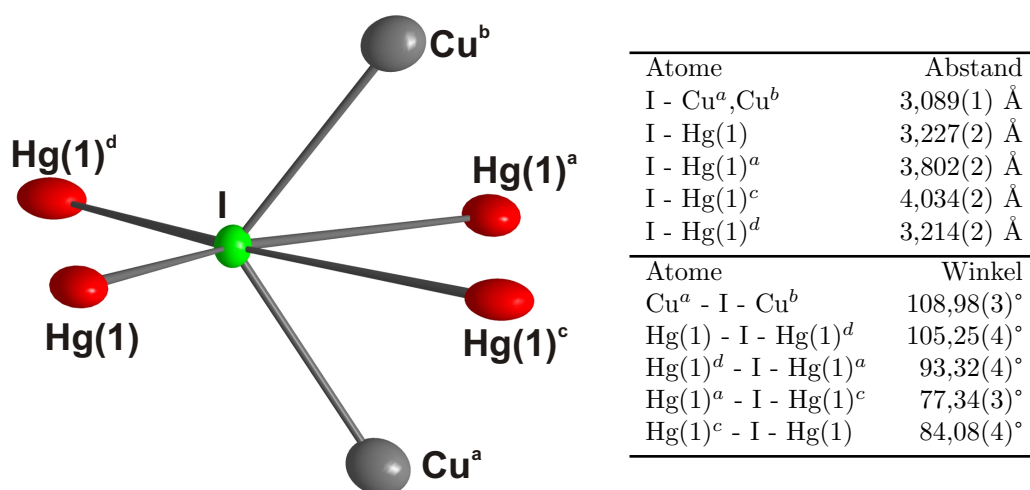


Abbildung 4.24: Koordinationssphäre des I-Atoms in CuHg₂S₂I. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die fehlbesetzten kristallographischen Lagen sind zur besseren Übersicht nur mit Cu gekennzeichnet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a:x, y, -1+z; b:-x, y, -1+z; c:-x, 1-y, - $\frac{1}{2}$ +z; d:-x, -y, - $\frac{1}{2}$ +z.

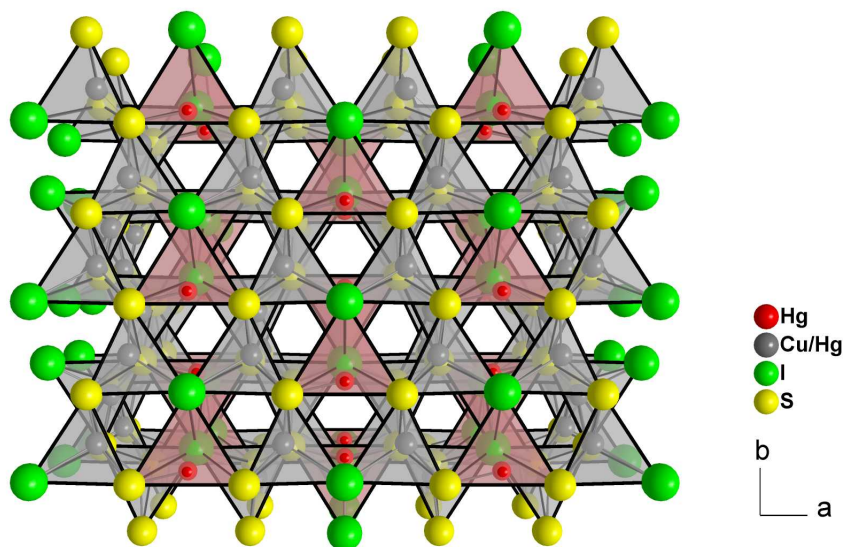


Abbildung 4.25: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CuHg₂S₂I mit einem perspektivischen Blick entlang der kristallographischen c-Achse. Die durch nicht-fehlgeordnete Hg(1)-Atome besetzten Tetraeder sind rot hervorgehoben, die durch Cu- und Hg(2)-Atome gemischt-besetzten Tetraeder grau.

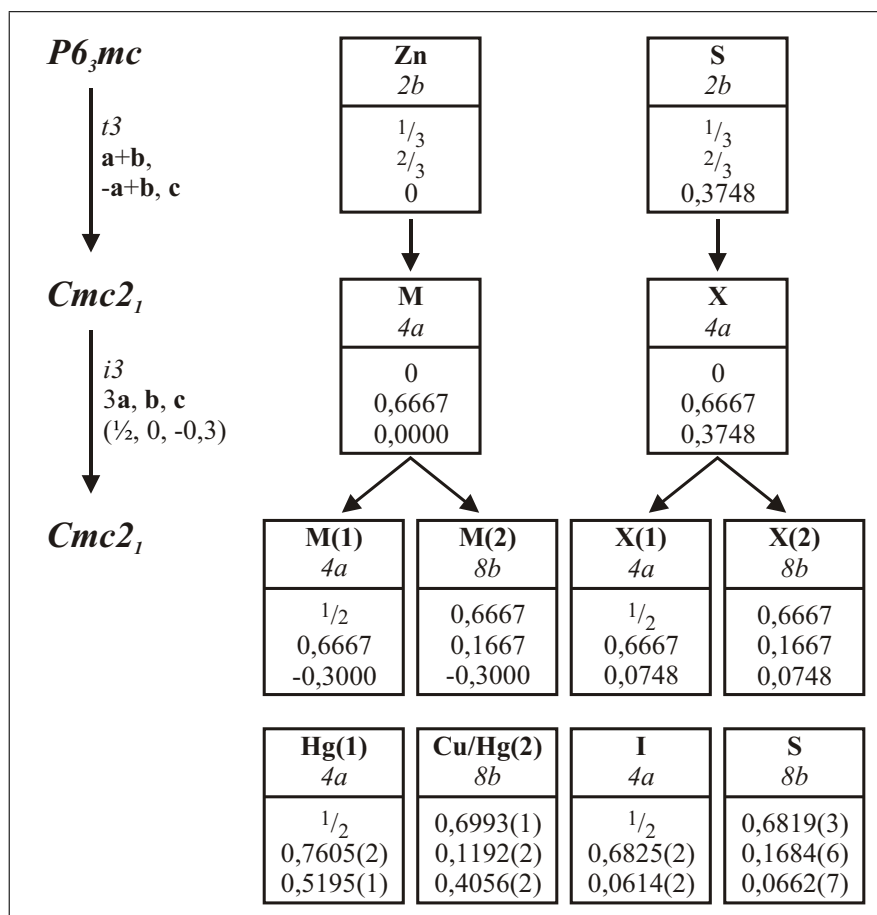


Abbildung 4.26: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $Cmc2_1$ und $P6_3mc$ und Vergleich der Lageparameter von Wurtzit und $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ entsprechend [99].

bei der Strukturbeschreibung von Ag_2HgSI_2 gezeigt werden konnte, lässt sich zwischen dem Raumgruppentyp des Wurtzits ($P6_3mc$, Nr. 186) und dem Raumgruppentyp von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ die in Abbildung 4.26 dargestellte Gruppe-Untergruppe-Beziehung herstellen.

In Abbildung 4.27 ist eine vergleichende Darstellung der beiden Kristallstrukturen von Wurtzit und $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ gezeigt. Man erkennt deutlich die Ähnlichkeit der atomaren Anordnung und die vergleichbare Ausrichtung der Koordinationspolyeder. Weiterhin zeigt sich die deutliche Verschiebung der Hg(1)-Atome aus den Tetraederzentren in Richtung der koordinierenden Schwefelatome.

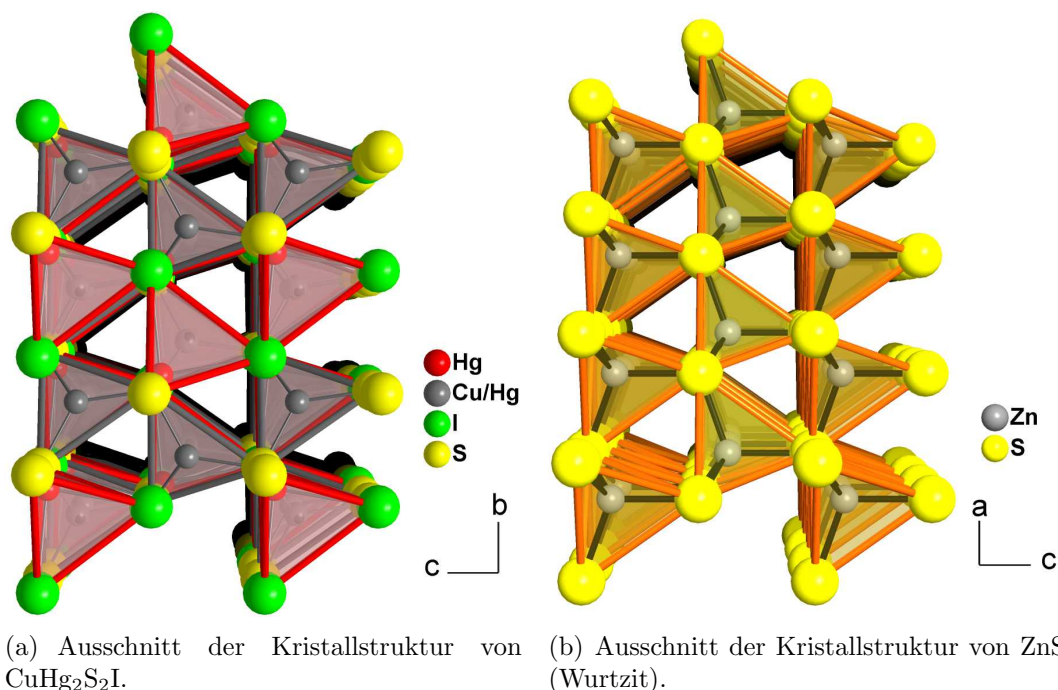


Abbildung 4.27: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ und Wurtzit.

4.3.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Ermittlung eventueller Phasenumwandlungen oder Zersetzungspunkte wurden an $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 350 °C. Höhere Mess Temperaturen wurden vermieden, um eine Beschädigung der installierten Messelektronik durch eventuell abdampfende Quecksilberverbindungen zu vermeiden. Die Heizrate bei der Messung betrug 4 °C/min. Die erhaltenen Messdaten für DTA und Thermogravimetrie sind in Abbildung 4.28 aufgetragen.

Im untersuchten Temperaturbereich konnten keine Phasenumwandlungs- oder Zersetzungspunkte für $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ detektiert werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Verbindung nach der DTA noch unzersetzt vorliegt. Diese Annahme konnte durch röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen bestätigt werden. Erst gegen Ende der Messung ist eine leichte Abnahme des Probengewichts zu verzeichnen. Inwieweit es sich hierbei um eine beginnende Zersetzung handelt, konnte im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen nicht zweifelsfrei geklärt werden.

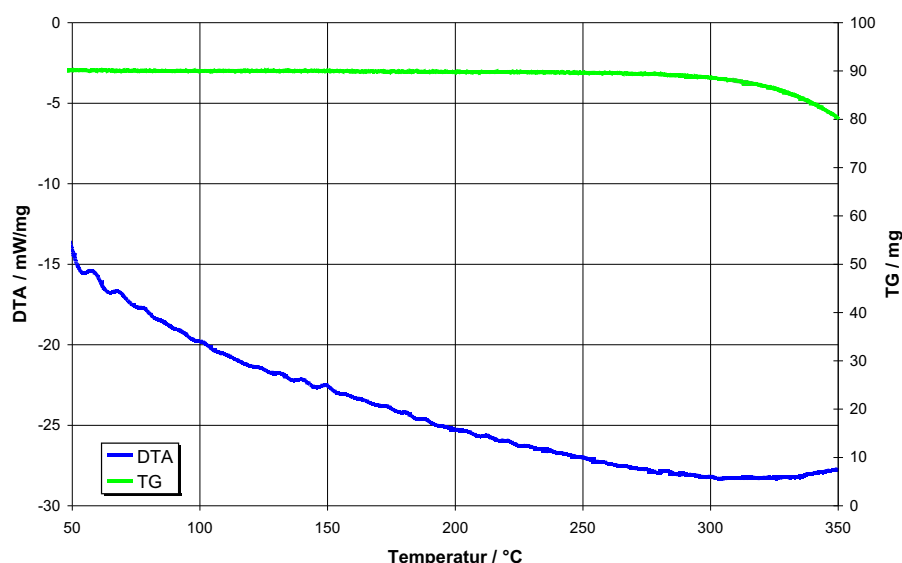


Abbildung 4.28: Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$. Dargestellt ist der erste Aufheizzyklus der Probe zwischen 50 °C und 350 °C mit einer Heizrate von 4 °C/min. Die DTA ist durch die blaue Kurve symbolisiert, die TG ist grün dargestellt. Messsignale in positiver Richtung sind endotherm.

4.3.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Neben dem in Abbildung 4.29 gezeigten FT-IR-Spektrum wurde auch ein Raman-Spektrum unter Verwendung eines Argon-Lasers mit der Erregerwellenlänge $\lambda=647,10$ nm angefertigt. Dieses Spektrum ist in Abbildung 4.30 wiedergegeben.

Während im Raman-Spektrum auch nach wiederholten Versuchen neben den bei kleinen Wellenzahlen auftretenden Gitterschwingungen keine Linien aufgelöst werden konnten, zeigen sich im FT-IR-Spektrum zwei sehr breite Signale bei 338 cm^{-1} und 235 cm^{-1} . Die Bande bei 338 cm^{-1} ist hierbei der asymmetrischen Hg-S-Valenzschwingung zuzuordnen [85]. Das Signal bei 235 cm^{-1} wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine Cu/Hg-S-Valenzschwingung der zweiten kristallographischen Quecksilber-Lage hervorgerufen. Die extreme Verbreiterung der IR-Banden ist wahrscheinlich auf die in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ beobachtete Kupfer-Quecksilber-Fehlordnung zurückzuführen.

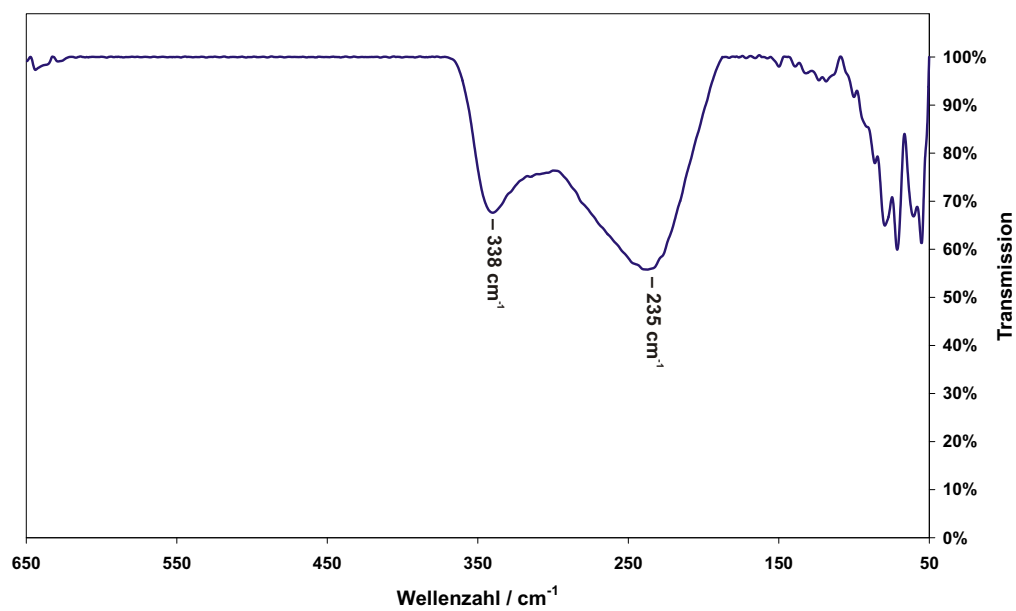


Abbildung 4.29: FT-IR-Spektrum von CuHg₂S₂I.

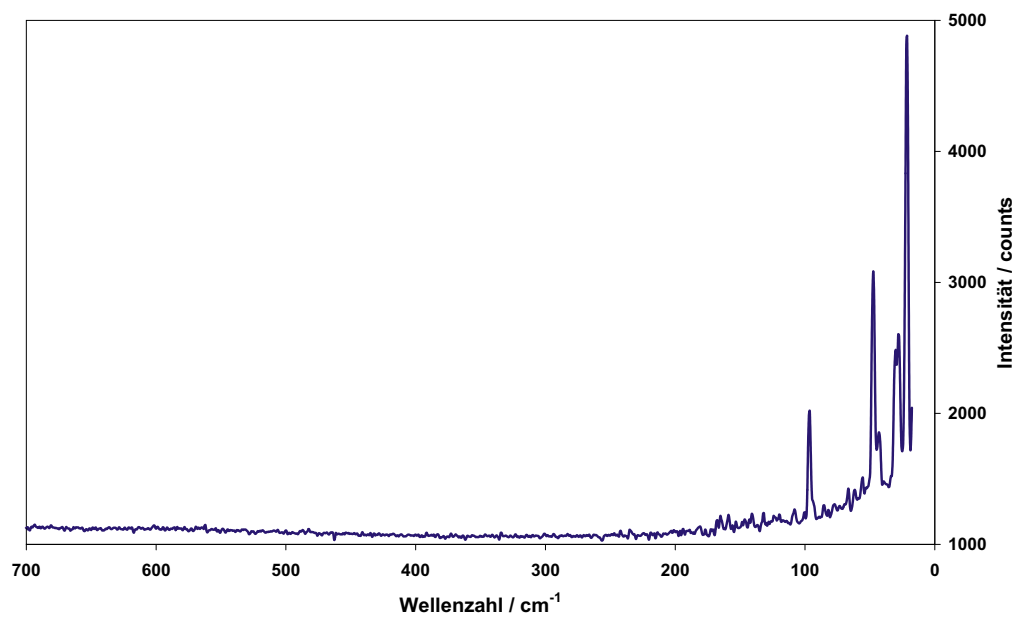


Abbildung 4.30: Raman-Spektrum von CuHg₂S₂I.

4.4 CuI-HgS-Mischkristalle

Sowohl Kupfer(I)-iodid als auch Quecksilber(II)-sulfid besitzen Modifikationen, die den Zinkblende-Strukturtyp aufweisen. So kristallisiert β -HgS in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a=5,872 \text{ \AA}$ [10], während γ -CuI bei gleicher Raumgruppe Elementarzellenparameter von $a=6,100 \text{ \AA}$ aufweist [107]. Aufgrund dieser Betrachtungen scheint die Synthese von Phasen der Zusammensetzung $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ möglich, deren Kristallstrukturen eine Verwandtschaft zum Zinkblende-Strukturtyp aufweisen.

In verschiedenen Experimenten zur Synthese von CuHgSI und $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ konnten einzelne Kristalle entsprechender Zusammensetzungen isoliert werden, die jedoch meist von sehr schlechter Qualität waren. Aufgrund dieser Probleme gelang lediglich für einen dieser Kristalle die Erarbeitung eines zufriedenstellenden Kristallstrukturmodells.

4.4.1 Darstellungsmethode

Die Synthese der Mischkristalls $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ gelingt sowohl durch festkörperchemische als auch durch solvothermale Umsetzung von Kupfer(I)-iodid mit Zinnober. Für die Festkörperreaktion wurden 310,4 mg (1,63 mmol) CuI (p.a., Fluka) mit 189,6 mg (0,81 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermengt und in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Das Eduktgemenge wurde in einer Bunsenbrennerflamme aufgeschmolzen und in einem scharfen Wasserstrahl abgeschreckt, um eine optimale Durchmischung der Ausgangssubstanzen zu gewährleisten. Die Umsetzung erfolgte bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Zeitraum von etwa 300 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte die entsprechende Verbindung in mikrokristalliner Form erhalten werden. Eine Indizierung des Röntgenpulverdiffraktogramms mit dem Programm *Treor90* [26] lieferte die Elementarzellenparameter $a=5,978 \text{ \AA}$. Nach der Vegard'schen Regel sollten sich die Elementarzellenparameter linear mit der Zusammensetzung ändern [115]. Mit Hilfe der ermittelten Elementarzelle ist somit unter Verwendung der kristallographischen Daten der beiden Reinstoffe β -HgS und γ -CuI eine Abschätzung der Zusammensetzung für den untersuchten Kristall durchführbar. Auf diesem Wege ergibt sich eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $x=0,465$. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass die Vegard'sche Regel in vielen Fällen nur annähernd erfüllt ist und sich meist deutliche Abweichungen von der Linearität ergeben.

Zur Darstellung von Einkristallen der Phasen $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ erwies sich die Solvothermalsynthese bei Temperaturen von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ als erfolgreich. Eine mit den Eduktsubstanzen sowie 0,5 mL 7%iger Iodwasserstoffsäure befüllte Quarzglasampulle wurde hierzu in einen Stahlautoklav eingeschlossen und bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 40 Tage lang getempert. Bei dieser Syntheseroute kamen verschiedene Edukt-

verhältnisse mit $x(\text{CuI})=0,25 \dots 0,75$ zum Einsatz. Die so erhaltenen Präparate enthielten neben Kristallen der Zusammensetzung $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ als Hauptbestandteil CuHgSI oder $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ in meist mikrokristalliner Form. Der für die hier beschriebenen kristallographischen Untersuchungen verwendete Einkristall wurde aus einem Präparat der Zusammensetzung $x(\text{CuI}):x(\text{HgS})=1:2$ isoliert, das weiterhin auch Kristalle von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ enthielt.

4.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ wurde der zu untersuchende Kristall in einer Glaskapillare mit 0,2 mm Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden mit Hilfe des Programmpaketes *Denzo/Scalepack* [69] einer Datenreduktion unterzogen. Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte unter Anwendung des Programms *SHELXS86* [71] auf dem Wege direkter Methoden. Die anschließende Strukturverfeinerung wurde basierend auf F^2 mit dem Programm *SHELXL97* [90] durchgeführt.

Bei der Röntgenstrukturanalyse konnten Überstruktureffekte beobachtet werden, die auf eine Verdreifachung der Elementarzellenparameter von 5,9946(7) Å auf 17,971(2) Å und damit eine um den Faktor 27 größere Elementarzelle hindeuten. Die Bestimmung und Verfeinerung wurde sowohl für die Überstruktur als auch für die Substruktur angestrebt, konnte jedoch leider nur für die kleinere Elementarzelle umgesetzt werden. Die Einzelheiten zur Datenerfassung und Kristallstrukturbestimmung sowie die kristallographischen Daten der Substruktur sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Die Tabelle 4.12 zeigt eine Übersicht der ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome, sowie der äquivalenten isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Weiterhin sind in der Tabelle die aufgrund der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Besetzungsfaktoren den nach der *Vegard*'schen Regel bestimmten Zahlenwerten gegenübergestellt. Die Tabelle 4.13 enthält eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände. Die Bindungswinkel innerhalb der ersten Koordinationssphären entsprechen dem idealen Tetraederwinkel von 109,5° und wurden somit nicht mehr gesondert aufgeführt.

4.4.3 Diskussion der Kristallstruktur von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ ($x=0,76$)

Die Mischphase $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $x=0,76$ kristallisiert in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

Tabelle 4.11: Kristallographische Daten von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ und Angaben zur Strukturbestimmung.

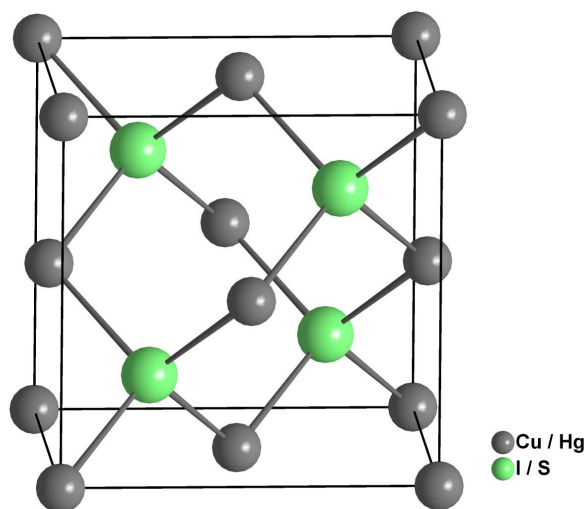
Summenformel	$\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ ($x=0,76$)
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppentyp	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)
Elementarzellenparameter	$a = 5,9946(7) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$215,42 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Farbe	dunkelgrau bis schwarz
Kristallgestalt	Splitter
Kristallgröße	$0,1 \times 0,1 \times 0,15 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$47,98 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän- K_{α} ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$)
Messbereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 58,5^\circ$
Reflexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 8$
Zahl der gemessenenen Reflexe	1075
Zahl der unabhängigen Reflexe	48
Completeness	99,2%
interner R-Wert	2,80 %
F_{000}	744,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	6
R-Wert für alle Reflexe	6,73 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe $> 4\sigma$	6,73 % [48]
wR2	16,94 %
Goodness of Fit GooF	1,306
minimale Restelektronendichte	$-10,72 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
maximale Restelektronendichte	$11,42 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ [d(S)=0,95 \AA]

Tabelle 4.12: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckoff- symbol	x	y	z	U_{eq}	Besetzung (SHELXL97)	Besetzung (Vegard'sche Regel)
Hg	4a	0	0	0	0,0278(4)	0,2420(5)	0,461
Cu	4a	0	0	0	0,0278(4)	0,7580(4)	0,539
S	4c	0,25	0,25	0,25	0,117(2)	0,2420(5)	0,461
I	4c	0,25	0,25	0,25	0,117(2)	0,7580(4)	0,539

Tabelle 4.13: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$.

Atome	Abstand / Å	
Hg/Cu - S/I	2,5957(3)	(x4)
Hg/Cu - Hg/Cu	4,239(1)	(x12)
S/I - Hg/Cu	2,5957(3)	(x4)
S/I - S/I	4,239(1)	(x12)


Abbildung 4.31: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $x=0,76$.

Die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelte Zusammensetzung des Mischkristalls mit $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ ($x=0,76$) weist deutliche Unterschiede zu den mittels der *Vegard*'schen Regel bestimmten Stoffmengenanteilen ($x=0,54$) auf. Hierzu ist zu bemerken, dass genaue Messungen der Elementarzellenparameter häufig deutliche Abweichungen von der von *Vegard* angenommenen Linearität ergeben. Weiterhin sind auch für die aus der Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Besetzungsfaktoren aufgrund der noch nicht endgültigen Strukturverfeinerung geringe Abweichungen wahrscheinlich. Für die folgende Strukturbeschreibung wird die Zusammensetzung $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $x=0,76$ verwendet.

Die Substruktur von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ ist isotyp zum Zinkblende-Strukturtyp. Die Kationenpositionen sind statistisch von etwa 76 atom% Kupfer und 24 atom% Quecksilber besetzt. Die Kationen sind jeweils von vier Anionenpositionen in einem Abstand von 2,60 Å tetraedrisch umgeben. Der interatomare Abstand liegt hierbei erwartungsgemäß zwischen den in $\gamma\text{-CuI}$ und $\beta\text{-HgS}$ beobachteten Kationen-Anionen-Abständen von 2,64 Å bzw. 2,54 Å [10, 107].

Die Anionen sind entsprechend von vier Kationenpositionen im selben Abstand ebenfalls ideal tetraedrisch umgeben.

Wie bereits erwähnt, konnten bei der Analyse der röntgendiffraktometrischen Daten Hinweise auf eine 27-fache Überstruktur des untersuchten Kristalls erhalten werden. Innerhalb dieser größeren Elementarzelle liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine zumindest partielle Ausordnung der Ionen vor, so dass die vollständige statistische Verteilung aufgehoben wird. Leider konnte im Rahmen dieser Arbeit die Überstruktur der Verbindung $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ nicht geklärt werden, da eine zufriedenstellende Verfeinerung der Messdaten aufgrund der zu geringen Kristallqualität nicht möglich war. Weitere Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Zusammensetzung von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ mit $x=0,76$ innerhalb gewisser Grenzen als variabel anzusehen ist. Die endgültige Phasenbreite konnte jedoch nicht ermittelt werden.

4.5 Die Verbindung γ -CuHgSCl

Im Zuge der in dieser Arbeit zum Themengebiet der Kupfer-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide durchgeführten Untersuchungen gelang die Synthese einer weiteren quaternären Verbindung in einkristalliner Form. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung konnte bisher noch nicht zweifelsfrei geklärt werden. Mittels EDX-Analysen konnten die folgenden molaren Anteile bestimmt werden: 18 mol% Schwefel, 24 mol% Chlor, 31 mol% Kupfer und 27 mol% Quecksilber. Aufgrund dieser Zahlenwerte wird die Verbindung im Folgenden als γ -CuHgSCl bezeichnet¹.

4.5.1 Darstellungsmethode

Kristalle der hier beschriebenen Verbindung konnten aus Umsetzung von Kupfer(II)-chlorid-dihydrat mit Quecksilber(II)-sulfid erhalten werden. Hierzu wurden 123,4 mg (0,08 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) mit 376,6 mg (0,16 mmol) α -HgS (p.a., Alfa Aesar) in einem Achatmörser innig vermennt und in eine Quarzglasampulle überführt. Diese wurde nach Evakuieren zugeschmolzen. Die Umsetzung des Substanzgemenges erfolgte bei 350 °C in einem Zeitraum von 10 Tagen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte γ -CuHgSCl in Form von dunkelroten unregelmäßig geformten Kristallen erhalten werden. Eine raster-elektronenmikroskopische Aufnahme eines γ -CuHgSCl-Kristallverbandes ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Als Nebenprodukte wurden in den meisten Präparaten die Verbindungen α - und β -CuHgSCl in Form orangeroter Kristalle erhalten.

¹ α -CuHgSCl und β -CuHgSCl konnten bereits von M. Rompel im Rahmen seiner Dissertation beschrieben werden [68]

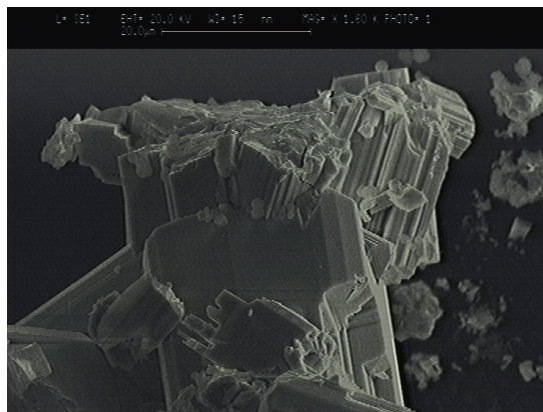


Abbildung 4.32:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines γ -CuHgSCl-Kristallverbandes. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 20 μm .

Außerdem konnte beim Öffnen der Ampullen ein stechend-riechendes Gas beobachtet werden, bei dem es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um durch Hydrolyse und Redoxprozesse gebildetes SO_2 und HCl handelt.

4.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Zur Analyse der Kristallstruktur von γ -Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidchlorid wurden ausgewählte Kristalle in Glaskapillaren mit 0,3 mm Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die Datenreduktion der gemessenen Reflexintensitäten erfolgte mit Hilfe des Programmpakets *Denzo/Scalepack* [69], die Lösung der Kristallstruktur wurde auf dem Wege der direkten Methoden mit dem Programm *SHELXS86* [71] durchgeführt. Die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte basierend auf F^2 mit dem Programm *SHELXL97* [90].

Hierbei ist zu erwähnen, dass eine zweifelsfreie Bestimmung der Raumgruppe und damit eine endgültige Lösung der Kristallstruktur auch nach genauer Analyse verschiedener Einkristalle nicht möglich war, so dass im Rahmen dieses Berichts nur charakteristische Strukturfragmente von γ -CuHgSCl diskutiert werden können.

In Tabelle 4.14 sind die kristallographischen Daten von γ -CuHgSCl sowie Einzelheiten zur Datenerfassung und zur Kristallstrukturbestimmung zusammengefasst. Die Tabelle 4.15 liefert eine Übersicht über die ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome sowie über die äquivalenten isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.16 dargestellt. Die Tabelle 4.17 enthält eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände in γ -CuHgSCl.

Tabelle 4.14: Vorläufige kristallographische Daten von γ -CuHgSCl und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	γ -Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidchlorid
Summenformel	γ -CuHgSCl
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	$P\bar{4}$ (Nr. 81)
Elementarzellenparameter	a = 13,138(2) Å c = 4,1038(8) Å
Volumen der Elementarzelle	708,30 Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Farbe	dunkelrot
Kristallgestalt	Block
Kristallgröße	0,1 × 0,1 × 0,2 mm ³
Absorptionskoeffizient μ	50,36 mm ⁻¹
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän-K α ($\lambda=0,71073$ Å)
Messbereich	7,0° ≤ 2 θ ≤ 72,7°
Reflexbereich	-5 ≤ h ≤ 5 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 18
Zahl der gemessenenen Reflexe	12618
Zahl der unabhängigen Reflexe	3411
Completeness	99,4%
interner R-Wert	7,25 %
F ₀₀₀	1136,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	74
R-Wert für alle Reflexe	12,73 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe > 4 σ	10,75 % [2538]
wR2	31,51 %
Goodness of Fit GooF	1,079
minimale Restelektronendichte	-6,62 e·Å ⁻³
maximale Restelektronendichte	19,65 e·Å ⁻³ [d(Cu)=0,65 Å]

Tabelle 4.15: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der äquivalenten thermischen Auslenkung $U_{eq}/\text{\AA}^2$ in γ -CuHgSCl mit $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{eq}
Hg(1)	4h	0,38158(7)	0,35189(8)	0,5102(5)	0,0237(3)
Hg(2)	4h	0,88162(7)	0,14806(8)	0,4909(5)	0,0239(3)
Cu(1)	4h	0,0166(6)	0,3459(9)	0,904(5)	0,156(8)
Cu(2)	4h	0,1537(9)	0,4825(6)	0,899(4)	0,157(8)
Cl(1)	1c	1/2	1/2	0	0,018(2)
Cl(2)	1a	0	0	0	0,018(2)
Cl(3)	4h	0,2888(4)	0,2112(5)	0,004(2)	0,021(1)
Cl(4)	2g	0	1/2	0,133(3)	0,029(2)
S(1)	4h	0,2477(6)	0,4692(7)	0,478(4)	0,044(3)
S(2)	4h	0,0305(7)	0,2536(6)	0,516(4)	0,037(2)

Tabelle 4.16: Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in γ -CuHgSI entsprechend $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + \dots + U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	0,0195(4)	0,0243(5)	0,0272(5)	-0,0019(6)	-0,0002(6)	-0,003(3)
Hg(2)	0,0192(4)	0,0244(5)	0,0282(5)	-0,0016(6)	0,0002(6)	0,003(3)
Cu(1)	0,047(4)	0,119(8)	0,30(2)	-0,19(1)	-0,015(7)	0,005(4)
Cu(2)	0,126(8)	0,044(4)	0,30(2)	0,007(6)	0,19(1)	-0,002(4)
Cl(1)	0,020(2)	0,020(2)	0,016(4)	0	0	0
Cl(2)	0,020(2)	0,020(2)	0,015(4)	0	0	0
Cl(3)	0,022(2)	0,024(2)	0,019(2)	-0,008(3)	0,005(3)	-0,007(2)
Cl(4)	0,013(4)	0,017(4)	0,056(6)	0	0	0,004(3)
S(1)	0,018(3)	0,031(4)	0,084(8)	0,016(6)	-0,034(5)	-0,005(3)
S(2)	0,034(4)	0,017(3)	0,060(6)	-0,019(5)	0,008(6)	-0,003(2)

Tabelle 4.17: Ausgewählte interatomare Abstände in γ -CuHgSCl.

Atome	Abstand / Å		Atome	Abstand / Å	
Hg(1) - S(1)	2,342(9)		Hg(2) - S(2)	2,354(9)	
Hg(1) - S(1)	2,391(9)		Hg(2) - S(2)	2,400(9)	
Hg(1) - Cl(3)	3,001(7)		Hg(2) - Cl(3)	3,005(7)	
Hg(1) - Cl(3)	3,036(7)		Hg(2) - Cl(3)	3,034(7)	
Hg(1) - Cl(1)	3,201(2)		Hg(2) - Cl(2)	3,203(2)	
Hg(1) - Cl(1)	3,254(2)		Hg(2) - Cl(2)	3,251(3)	
Cu(1) - S(2)	2,01(2)		Cu(2) - S(1)	2,13(2)	
Cu(1) - S(2)	2,80(2)		Cu(2) - S(1)	2,68(2)	
Cu(1) - Cl(4)	2,24(1)		Cu(2) - Cl(4)	2,25(1)	
Cu(1) - Cl(3)	3,11(1)		Cu(2) - Cl(3)	3,12(1)	
S(1) - Cu(2)	2,13(2)		S(2) - Cu(1)	2,01(2)	
S(1) - Cu(2)	2,68(2)		S(2) - Cu(1)	2,80(2)	
S(1) - Hg(1)	2,342(9)		S(2) - Hg(2)	2,354(9)	
S(1) - Hg(1)	2,391(9)		S(2) - Hg(2)	2,400(9)	
Cl(1) - Hg(1)	3,201(2)	(x4)	Cl(2) - Hg(2)	3,203(2)	(x4)
Cl(1) - Hg(1)	3,254(2)	(x4)	Cl(2) - Hg(2)	3,251(3)	(x4)
Cl(3) - Cu(1)	3,11(1)		Cl(4) - Cu(1)	2,24(1)	(x2)
Cl(3) - Cu(2)	3,12(1)		Cl(4) - Cu(2)	2,25(1)	(x2)
Cl(3) - Hg(1)	3,001(7)		Cl(4) - Cu(2)	3,74(2)	(x2)
Cl(3) - Hg(1)	3,036(7)		Cl(4) - Cu(1)	3,76(2)	(x2)
Cl(3) - Hg(2)	3,005(7)				
Cl(3) - Hg(2)	3,034(7)				

4.5.3 Diskussion der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl

Entsprechend der hier diskutierten Strukturlösung kristallisiert die Verbindung γ -CuHgSCl in der Raumgruppe $P\bar{4}$ (Nr. 81) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.33 wiedergegeben. Die Darstellung zeigt einen perspektivischen Blick in Richtung der kristallographischen c-Achse.

Die beiden kristallographisch verschiedenen Quecksilberatome in γ -CuHgSCl sind jeweils von zwei Schwefelatomen nahezu linear koordiniert. So betragen die beobachteten Schwefel-Quecksilber-Schwefel-Bindungswinkel für das Hg(1)-Atom $173,4(3)^\circ$ und für das Hg(2)-Atom $174,1(3)^\circ$. Die Koordinationssphäre der beiden Quecksilberatome wird durch jeweils vier Chloratome vervollständigt, die eine deformiert quadratische Fläche senkrecht zur Quecksilber-Schwefel-Bindungsachse bilden. Auf diese Weise ergibt sich für beide Quecksilberatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung, ähnlich der bereits in den anderen Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden beobachteten Form. Die Koordinationssphären der beiden Quecksilberatome sind in Abbildung 4.34 gezeigt. Die interatomaren Abstände zwischen Quecksilber und Schwefel entsprechen mit Werten von 2,34 Å bis 2,40 Å den in vergleichbaren Verbindungen beobachteten

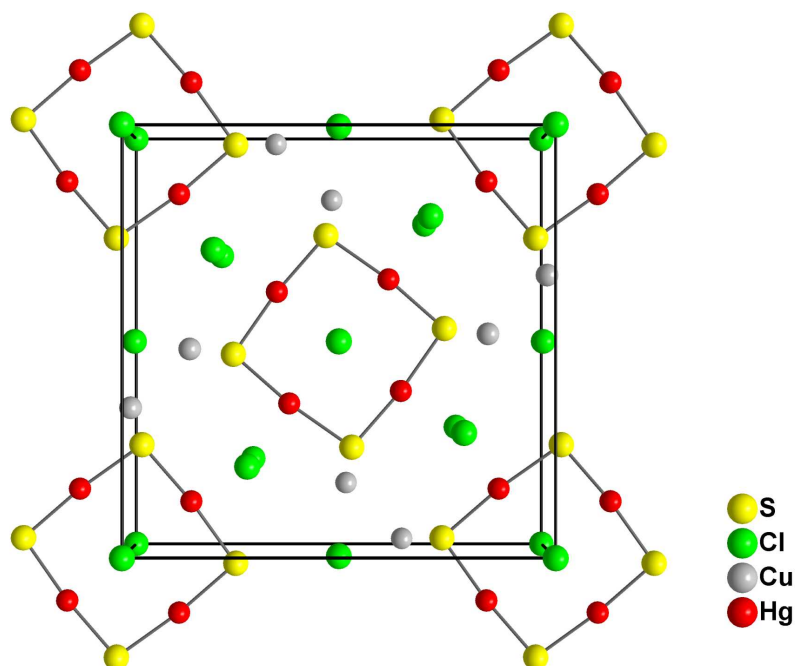


Abbildung 4.33: Ausschnitt der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl mit perspektivischem Blick entlang [001]. Die Quecksilbersulfidbaueinheiten sind über die Abmessungen der Elementarzelle hinaus vervollständigt.

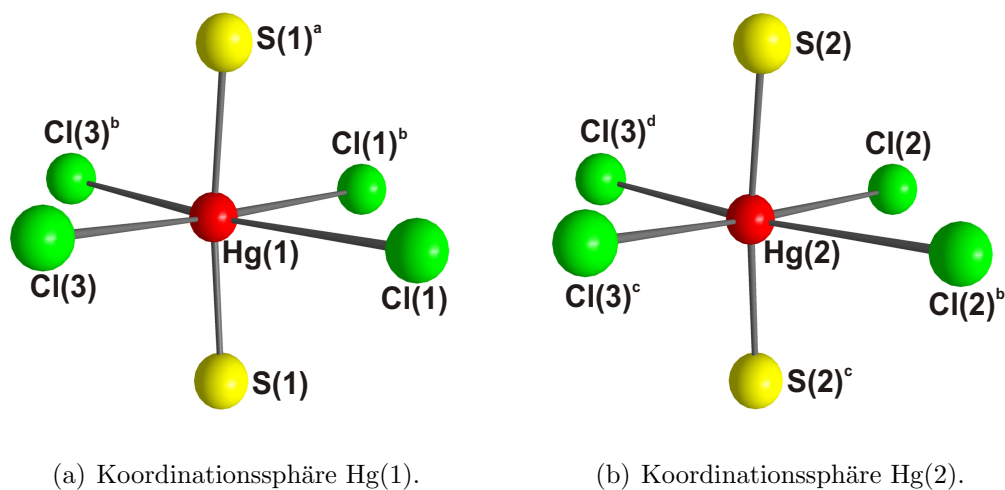


Abbildung 4.34: Koordinationssphäre der Quecksilberatome in γ -CuHgSCl. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $1-y, x, 1-z$; b: $x, y, 1+z$; c: $-y, x, 1-z$; d: $-y, x, -z$.

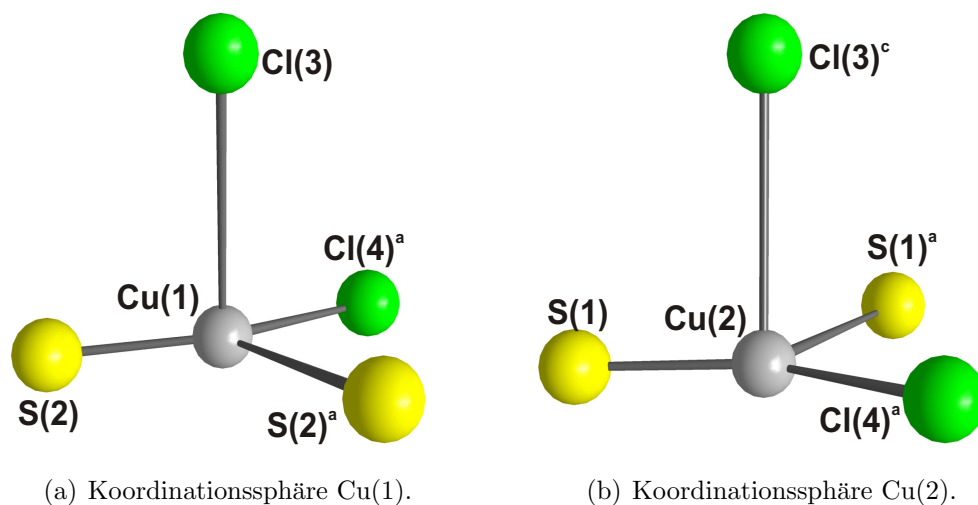


Abbildung 4.35: Koordinationssphäre der Kupferatome in γ -CuHgSCl. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $x, y, 1+z$; b: $-y, x, 1-z$; c: $y, 1-x, 1-z$.

Entfernungen. So betragen entsprechende Bindungslängen in Zinnober 2,38 Å [9]. Die ermittelten Quecksilber-Chlor-Abstände betragen zwischen 3,00 Å und 3,25 Å und liegen somit nur geringfügig über dem in $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ beobachteten Wert von 2,92 Å [116, 117].

Jeweils vier der nahezu linearen Quecksilber-Schwefel-Baueinheiten werden in γ -CuHgSCl über gemeinsame Schwefelatome zu quadratischen Ringen miteinander verknüpft. Die Ringe werden dabei entweder nur aus Hg(1)- und S(1)-Atomen oder aus Hg(2)- und S(2)-Atomen gebildet. Durch die Periodizität der Kristallstruktur ergibt sich eine parallele Stapelung dieser Ringe in Richtung der kristallographischen c-Achse. Die Schichtung dieser Baueinheiten ist in Abbildung 4.36 zu erkennen. Bezieht man die umgebenden Chloratome in die Betrachtung mit ein, so ergeben sich Baueinheiten aus vier flächenverknüpften Oktaedern, die untereinander mit sechs weiteren dieser Baueinheiten über gemeinsame Oktaederkanten verbunden sind.

Die Kupferatome in γ -CuHgSCl besetzen zwei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Beide Atomsorten Cu(1) und Cu(2) sind jeweils von zwei Schwefelatomen und einem Chloratom verzerrt trigonal planar umgeben. Die Koordinationssphäre wird bei beiden Kupferlagen durch ein Chloratom zu einem stark deformierten Tetraeder vervollständigt. Die Umgebungen der beiden Kupferatome sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Abstände der Kupferatome zu den benachbarten Schwefelatomen weisen für beide Kupferatome einen kürzeren und einen längeren Abstand auf. Hierbei liegt der kürzere Bindungsabstand

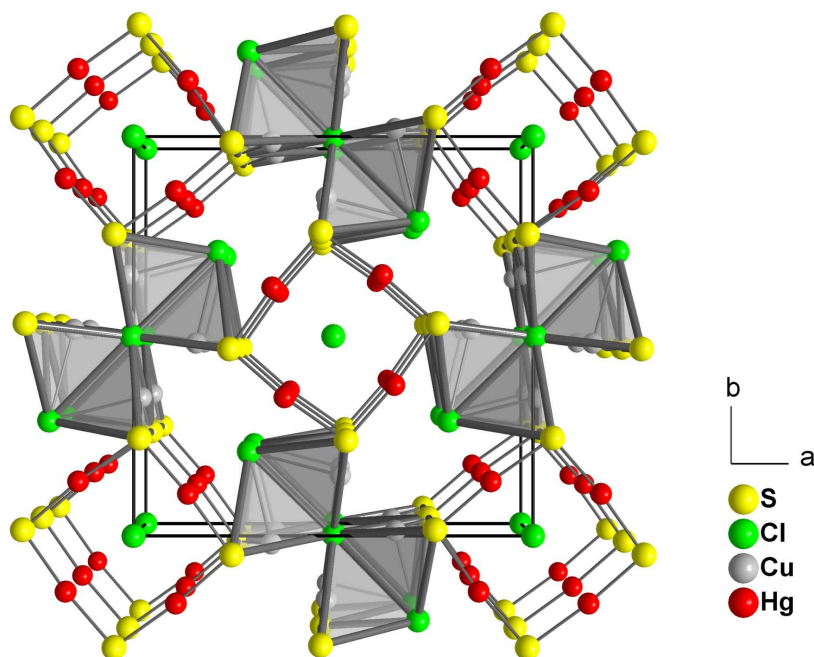


Abbildung 4.36: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl mit einem perspektivischen Blick entlang [001]. Die Koordinationssphären der Kupferatome sind als Tetraeder dargestellt.

bei 2,01 Å für Cu(1) bzw. 2,13 Å für Cu(2). Der größere Abstand weist einen Wert von 2,80 Å für Cu(1) bzw. 2,68 Å für Cu(2) auf. Die beobachteten Werte zeigen damit deutliche Abweichungen zu den in den anderen Modifikationen von CuHgSCl beobachteten interatomaren Kupfer-Schwefel-Abständen von etwa 2,20 Å [68], wobei anzumerken ist, dass vor Allem die ermittelten Kupferlagen der vorläufigen Kristallstruktur von γ -CuHgSCl noch fehlerbehaftet sein können. Die für die Kupfer-Chlor-Abstände beobachteten Werte von 2,24 Å und 3,10 Å für Cu(1) und 2,25 Å und 3,12 Å für Cu(2) zeigen gute Übereinstimmungen mit den in α -CuHgSCl und β -CuHgSCl ermittelten Größen von 2,27 Å und 3,15 Å bzw. 2,28 Å und 3,11 Å [68].

Die durch die Koordinationssphären der Kupferatome aufgebauten Tetraeder sind über die durch die beiden Chloratome gebildete Kante zu Tetraederdoppeln verknüpft, die wiederum über die Schwefelatome in Richtung der kristallographischen c-Achse zu eindimensional unendlichen Strängen eckenverknüpft sind. Zwei der so erhaltenen Stränge sind wiederum über gemeinsame Chloratome verbunden. Die Lage der Tetraederstränge innerhalb der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl ist in Abbildung 4.36 mit perspektivischem Blick entlang der kristallographischen c-Achse dargestellt.

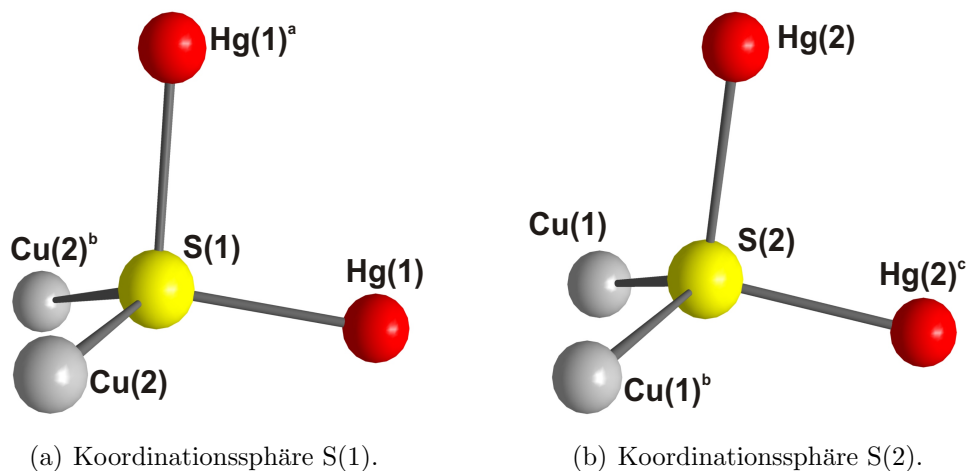
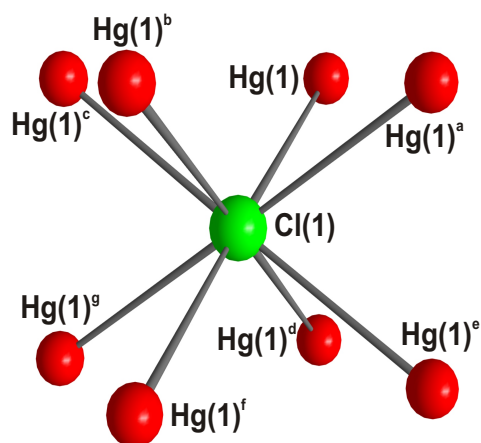


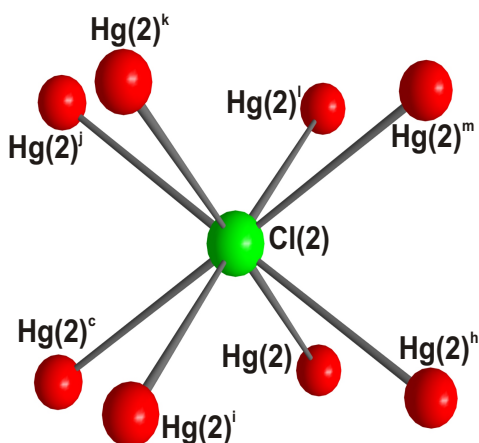
Abbildung 4.37: Koordinationssphäre der Schwefelatome in γ -CuHgSCl. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a:y, 1-x, 1-z; b:x, y, -1+z; c:y, -x, 1-z.

Ähnlich wie in den zuvor diskutierten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden sind die Schwefelatome in γ -CuHgSCl verzerrt tetraedrisch von zwei Quecksilber- und zwei Kupferatomen umgeben. Die Koordinationssphären der beiden kristallographisch unabhängigen Schwefelatome S(1) und S(2) sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Wie bereits bei der Diskussion der Kationen erwähnt, liegen die beobachteten interatomaren Abstände zum überwiegenden Teil im Bereich vergleichbarer Verbindungen.

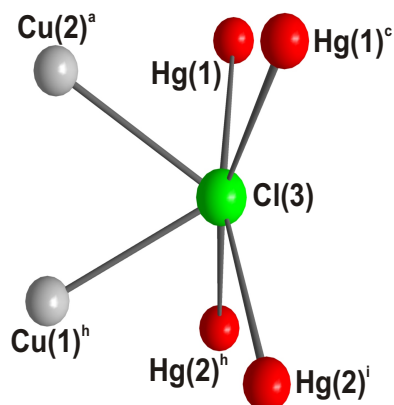
Die Chloratome in γ -CuHgSCl besetzen vier kristallographisch unabhängige Lagen. Die Koordinationssphären der einzelnen Chloratome sind in Abbildung 4.38 wiedergegeben. Die Atome der Sorte Cl(1) werden verzerrt würfelförmig von acht Atomen der Sorte Hg(1) umgeben. Eine solche Umgebung findet sich für das Atom Cl(2), das ebenfalls verzerrt würfelförmig von acht Atomen der Sorte Hg(2) umgeben ist. Eine entsprechende würfelförmige Koordination konnte bisher in keinem der hier diskutierten quaternären Quecksilbersulfidhalogenide beobachtet werden. Die für die Cl(3)-Atome beobachtete Koordinationssphäre erinnert stark an die für die Iodatome in α -AgHgSI ermittelten verzerrten trigonalen Prismen aus zwei Silber- und vier Quecksilberatomen. Die Atome der Sorte Cl(3) sind hier entsprechend von zwei Kupfer- und vier Quecksilberatomen umgeben. Die Atome der Sorte Cl(4) zeigen die ungewöhnlichste der beobachteten Umgebungen. Die Chloratome befinden sich oberhalb einer von vier Kupferatomen aufgespannten Rechtecksfläche. Die nächstgrößeren Kupfer-Chlor-Kontakte führen zu einer Erweiterung der Koordinationssphäre zu einem



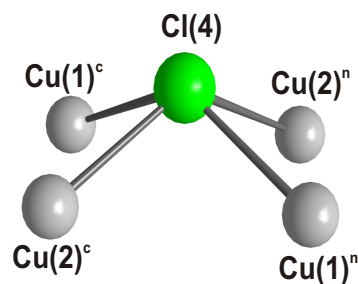
(a) Koordinationssphäre Cl(1).



(b) Koordinationssphäre Cl(2).



(c) Koordinationssphäre Cl(3).



(d) Koordinationssphäre Cl(4).

Abbildung 4.38: Koordinationssphäre der Chloratome in γ -CuHgSCl. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a:1-y, x, 1-z; b:1-y, x, -z; c:x, y, -1+z; d:y, 1-x, 1-z; e:1-x, 1-y, z; f:1-x, 1-y, -1+z; g:y, 1-x, -z; h:y, -x, 1-z; i:y, -x, -z; j:-y, x, -z; k:-x, -y, -1+z; l:-y, x, 1-z; m:-x, -y, z; n:-x, 1-y, -1+z.

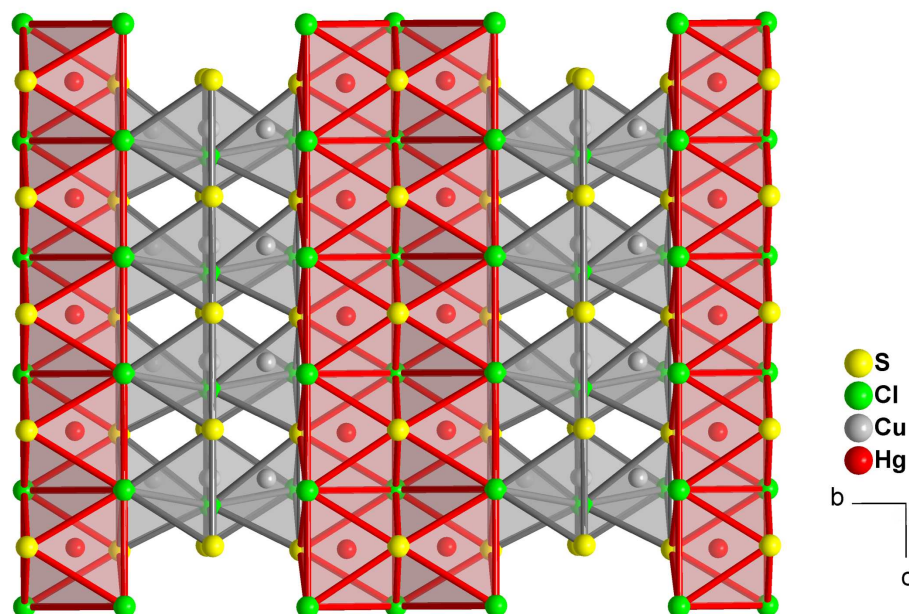


Abbildung 4.39: Strukturausschnitt aus γ -CuHgSCl mit Darstellung der verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung der Anionen.

verzerrten Würfel, in dem das Cl(4)-Atom eine Position außerhalb des Zentrums besetzt. Diese interatomaren Abstände liegen jedoch mit Werten von 3,74 Å weit oberhalb des sonst für entsprechende Kontakte beobachteten Größenordnungsbereichs. Weiterhin sei noch erwähnt, dass besonders die Lage der Atome Cl(4) zum derzeitigen Stand der Kristallstrukturverfeinerung noch signifikante Fehler aufweisen können.

Die Chlor- und Schwefelatome in γ -CuHgSCl bilden zusammen das Motiv einer verzerrten hexagonalen Kugelpackung, wobei die hexagonalen Schichten gegeneinander versetzt angeordnet sind, so dass sich eine deutliche Abweichung von einer dichtesten Anordnung ergibt. Die so aufgebauten, leicht gewellten Schichten sind in Richtung der kristallographischen a-Achse übereinander gestapelt. Die Anionen bilden innerhalb der hexagonalen Schichten das in Abbildung 1.5 (S. 10) mit 0-0 bezeichnete Anordnungsmuster aus ungewinkelten Strängen einer Anionensorte aus. Innerhalb der hexagonalen Kugelpackung bilden die Kupfer und Quecksilberatome das in Abbildung 4.39 mit Blickrichtung senkrecht auf eine hexagonale Anionenschicht gezeigte Besetzungsmuster. Abgesehen von einem anderen Besetzungsmuster der Oktader- und Tetraederlücken weist die Kristallstruktur damit große Parallelen zu der zuvor beschriebenen Struktur von β -AgHgSI auf.

Tabelle 4.18: Gitterenergieberechnungen zu γ -CuHgSCl.

Madelungfaktor:		7,1514		
Coulombanteil der Gitterenergie:		4384,81 kJ·mol ⁻¹		
Atom	min. Abstand [pm]	MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	*MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	¹ MAPLE [kJ·Å·mol ⁻¹]
Hg(1)	234	365,62	91,40	183,70
Hg(2)	235	360,21	90,05	180,99
Cu(1)	201	151,90	151,90	305,28
Cu(2)	213	148,30	148,30	298,04
S(1)	213	422,34	105,59	212,20
S(2)	201	427,60	106,90	214,84
Cl(1)	320	149,22	149,22	202,00
Cl(2)	320	152,60	152,60	173,06
Cl(3)	300	100,51	100,51	212,20
Cl(4)	224	86,11	86,11	214,84

4.5.4 Gitterenergetische Betrachtungen

Aufgrund der deutlichen Unterschiede der Koordinationspolyeder der Chloratome und der energetisch ungünstigen Kantenverknüpfung der Koordinationspolyeder der Kupferatome wurden an γ -CuHgSCl gitterenergetische Berechnungen durchgeführt. Die bei diesen Rechnungen mit dem Programm *MAPLE* [46] erhaltenen Größen sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst. Die Analyse der einzelnen Werte zeigt bei den ¹MAPLE-Werten für die einzelnen Ionensorten eine relativ gleichmäßige Verteilung mit etwas erhöhten Werten für die Kupferionen. Die Hauptanteile des Madelunganteils der Gitterenergie entfallen aufgrund der doppelten Ionenladung auf Quecksilber und Schwefel. Eine vergleichende Übersicht der Edukte und der beiden Verbindungen α - und β -CuHgSCl ist in Tabelle 4.19 dargestellt. Die für γ -CuHgSCl bestimmten MAPLE-Werte liegen alle im für entsprechende Verbindungen beobachteten Größenbereich. Der ermittelte Coulombanteil der Gitterenergie liegt nahezu exakt zwischen den beiden für α -CuHgSCl und β -CuHgSCl bestimmten Werten. Hinweise auf eventuelle Auffälligkeiten bestimmter Atomlagen ergeben sich aufgrund der gitterenergetischen Berechnungen nicht.

Tabelle 4.19: Gitterenergieberechnungen zu γ -CuHgSCl. Vergleich mit ausgewählten Edukten und verwandten Verbindungen.

Atom	min. Abstand [pm]	MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	*MAPLE [kJ·mol ⁻¹]	¹ MAPLE [kJ·Å·mol ⁻¹]
γ-CuCl	Coulombanteil der Gitterenergie:			957,07 kJ·mol ⁻¹
Cu	238	114,32	114,32	271,76
Cl	238	114,32	114,32	271,76
β-HgS	Coulombanteil der Gitterenergie:			3579,24 kJ·mol ⁻¹
Hg	254	427,53	106,88	271,76
S	254	427,53	106,88	271,76
α-CuHgSCl	Coulombanteil der Gitterenergie:			4354,34 kJ·mol ⁻¹
Hg(1)	236	327,21	81,80	184,71
Hg(2)	236	380,73	95,18	214,92
Cu(1)	226	151,43	151,43	341,93
Cu(2)	228	154,05	154,05	347,86
S(1)	226	435,64	108,91	245,92
S(2)	228	424,00	106,00	239,35
Cl(1)	227	76,16	76,16	171,98
Cl(2)	256	131,20	131,20	296,26
β-CuHgSCl	Coulombanteil der Gitterenergie:			4402,37 kJ·mol ⁻¹
Hg	237	366,26	91,56	207,20
Cu	226	148,93	148,93	337,02
S	226	428,07	107,08	242,17
Cl	228	108,43	108,43	245,38

4.5.5 Vergleich der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl mit bereits bekannten Verbindungen

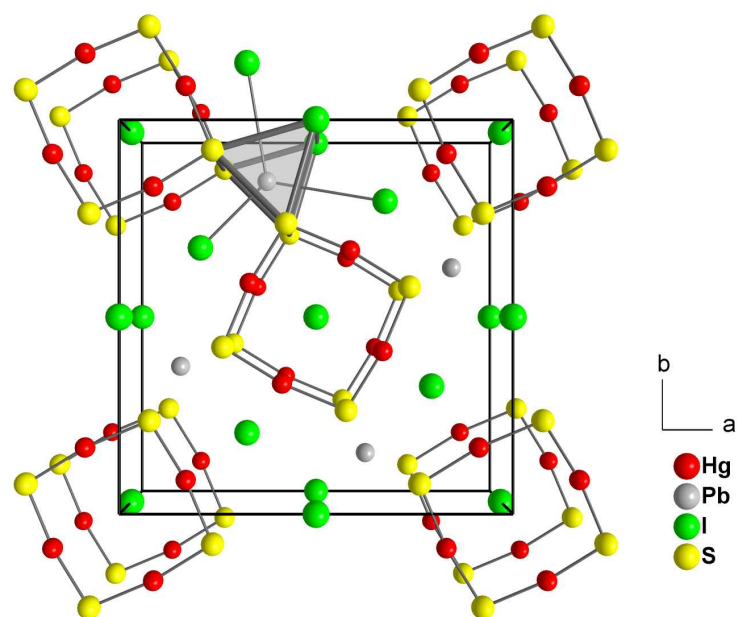
Im Jahr 1990 gelang *R. Blachnik* und *K. Lytze* im Rahmen von Phasenuntersuchungen des Systems CuCl-HgS die Synthese einer Verbindung, deren Zusammensetzung mit CuHg₂S₂Cl angegeben wurde [62]. Aus röntgenographischen Pulveruntersuchungen konnten die Elementarzellenparameter im tetragonalen Kristallsystem mit $a=26,444(3)$ Å und $4,092(1)$ Å ermittelt werden. Diese Parameter entsprechen mit auffallend guter Übereinstimmung der vierfachen Elementarzelle von γ -CuHgSCl. Hinweise auf eine entsprechende Überstruktur wurden jedoch für keinen der untersuchten γ -CuHgSCl-Kristalle beobachtet. Da sich weiterhin keine Anzeichen für einen Überschuss an Quecksilber und Schwefel in der Verbindung auffinden ließen, muss die hier angegebene Zusammensetzung von CuHgSCl als korrekt angenommen werden. Inwieweit die von *R. Blachnik* und *K. Lytze* beschriebene Verbindung eine Verwandtschaft mit der Kristallstruktur von γ -CuHgSCl aufweist oder ob im untersuchten System noch eine weitere Phase der Zusammensetzung CuHg₂S₂Cl existiert, konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Im Bereich der Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidchloride konnten bereits zwei Verbindungen der Zusammensetzung CuHgSCl synthetisiert und strukturell charakterisiert werden [68]. Die hier beschriebene dritte Modifikation dieser Verbindung weist im strukturellen Aufbau deutliche Unterschiede zur Kristallstruktur von α - und β - CuHgSCl auf. Während in α - CuHgSCl eine burgzinnenartige Anordnung der Quecksilbersulfid-Ketten beobachtet werden kann und in β - CuHgSCl eine Quecksilber-Schwefel-Zickzackkette vorliegt, zeigt die γ -Modifikation dieser Verbindung isolierte Quecksilber-Schwefel-Vierringe.

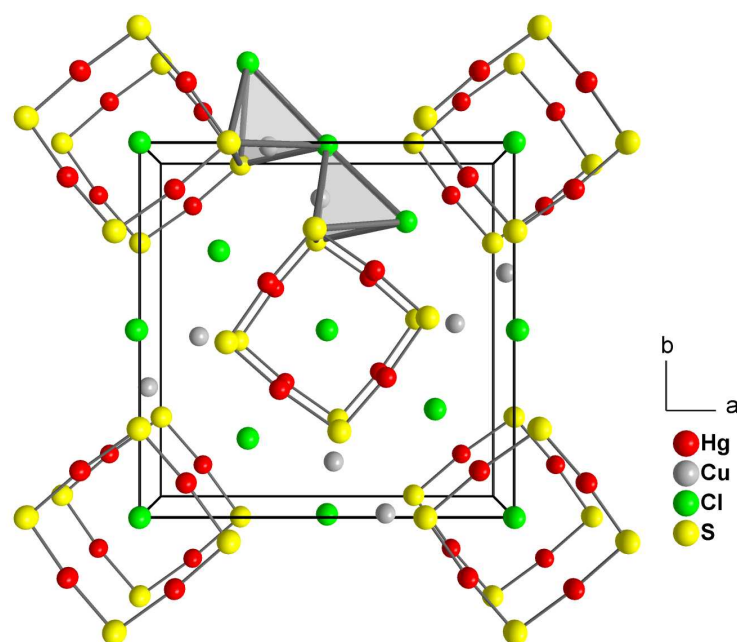
Eine vergleichbare ringförmige Anordnung der Quecksilbersulfid-Baueinheiten findet sich in einer Reihe verschiedener Quecksilberchalkogenid-Verbindungen wie beispielsweise in α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ [14], wobei hier jeweils zwei Ringe über weitere Quecksilberatome zu isolierten Würfeln verknüpft sind. Im Bereich der quaternären Quecksilber(II)-sulfidhalogenide zeigt γ - CuHgSCl eine enge strukturelle Verwandtschaft mit der im Jahre 1986 von *R. Blachnik, W. Buchmeier* und *H. A. Dreisbach* beschriebenen Verbindung $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ [118]. Die genannte Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127) mit $a=13,501(1)$ Å und $c=4,593(1)$ Å und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ ist in Abbildung 4.40(a) dargestellt. Wie in γ - CuHgSCl weist auch die Kristallstruktur der Bleiverbindung isolierte Hg_4S_4 -Ringe auf, die übereinander entlang der kristallographischen c -Achse gestapelt vorliegen. Die Ausrichtung der Ringe entspricht hierbei aufgrund der Translationssymmetrie der Ausrichtung des Ringes in der vorhergehenden Schicht. Innerhalb einer Schicht weisen die Quecksilber-Schwefel-Vierecke eine leichte Verdrehung zueinander auf, die bei γ - CuHgSCl mit 14° deutlich geringer ist als bei $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ mit 36° .

Unterschiede zwischen beiden Kristallstrukturen ergeben sich auch durch die verschiedenen Koordinationssphären der Kupfer- bzw. Blei-Kationen. Während die Kupferionen in γ - CuHgSCl verzerrt tetraedrisch umgeben sind, ergibt sich für die Bleiionen in $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ eine Koordinationssphäre aus fünf Iod- und vier Schwefelatomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die Umformung der Koordinationssphäre wird dabei in γ - CuHgSCl durch eine Verschiebung des Cl(4)-Atoms aus der durch Quecksilber und Schwefel gebildeten Ebene realisiert. Diese Anionenverschiebung führt in γ - CuHgSCl zur Ausbildung einer verzerrten hexagonal dichtesten Packung aus Chlor- und Schwefelatomen. Eine solche Kugelpackung kann in $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ nicht beobachtet werden. Das für die Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide gefundene Strukturprinzip einer hexagonal dichtesten Anionenordnung kann somit nicht universell auf andere quaternäre Quecksilber(II)-sulfidhalogenide übertragen werden.

Leider lieferte die genaue Analyse der Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ keine neuen Erkenntnisse, um die bei der Strukturlösung von γ - CuHgSCl auftretenden Probleme zu lösen. Die eigene Überprüfung der Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ ermöglichte die Bestätigung der von *R. Blachnik, W. Buchmeier*



(a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ mit perspektivischem Blick entlang $[001]$.



(b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\gamma\text{-CuHgSCl}$ mit perspektivischem Blick entlang $[001]$.

Abbildung 4.40: Ausschnitt der Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ und Vergleich mit einem entsprechenden Ausschnitt der Kristallstruktur von $\gamma\text{-CuHgSCl}$.

und *H. A. Dreisbach* erhaltenen Daten. Die Strukturverfeinerung gelang hierbei ohne Probleme auch für die Bleiatome und deren Umgebung. Genauere Einblicke in die Kristallstruktur könnte in folgenden Untersuchungen eine Analyse der Zusammensetzung liefern, um einen eventuellen Kupfer- bzw. Chlor-Unterschuss und damit eine auftretende Teilbesetzung ermitteln zu können. Entsprechende Analysen könnten auch einen eventuellen Zusammenhang zu der von *R. Blachnik* und *K. Lytze* beschriebenen Verbindung $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{Cl}$ ermöglichen. Eine Durchführung entsprechender Analysen war im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von unzureichenden Substanzmengen an phasenreinem $\gamma\text{-CuHgSCl}$ leider nicht möglich.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die bereits für $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$ beschriebene Teilstruktur aus Quecksilber-, Schwefel- und Halogenatomen mit kleinen Abwandlungen auch im Bereich der Münzmetall-Quecksilber-sulfidhalogenide beobachtet werden kann. Die Veränderungen innerhalb der Kristallstruktur ergeben sich hierbei durch die unterschiedlichen Koordinationssphären der Metallatome. Die Tatsache, dass die genannte Teilstruktur selbst bei einer Variation der Metallwertigkeit aufrecht erhalten wird, lässt die Existenz weiterer Verbindungen dieses Typs durch den Einbau anderer Metallkationen vermuten.

5 Untersuchungen verwandter Systeme

Neben den in den Kapiteln 3 und 4 beschriebenen Untersuchungen zum Themengebiet der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide wurde in weiteren Experimenten die Möglichkeit der Synthese verwandter quaternärer Verbindungen überprüft. Neben der Substitution der Halogenidatome durch Pseudohalogenide wurde auch der mögliche Ersatz der Münzmetallkationen durch andere einwertige Kationen untersucht. Ergänzend wurden verschiedene Experimente zur Synthese von Münzmetall(I)-Cadmium(II)-sulfidhalogeniden und Münzmetall(I)-Bismut(III)-sulfidhalogeniden durchgeführt. Auf einen Ersatz der Sulfidionen durch Selenid oder Tellurid wurde verzichtet. Die Substanzklasse der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-selenidhalogenide wurde von *M. Rompel* im Rahmen seiner zeitgleich durchgeführten Dissertation umfassend behandelt [68]. Auf dem Gebiet der entsprechenden Telluride konnten bisher erst ternäre Quecksilber(II)-telluridhalogenide beschrieben werden [14, 116, 117, 119–121]. Die Synthesemöglichkeiten entsprechender quaternärer Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Vermeidung einer zu breiten Themenvielfalt nicht näher untersucht.

5.1 Substitution der Halogenatome

5.1.1 Allgemeines

Im Bereich der Quecksilber(II)-chalkogenidpseudohalogenide existieren vor allem für die entsprechenden Oxide mehrere detaillierte Arbeiten, die sich jedoch hauptsächlich auf das Teilgebiet der Silber(I)-Quecksilber(II)-oxidnitratre konzentrieren. So gelang *M. Jansen* und *U. Bilow* 1992 die Beschreibung der Clathrat-Verbindung $\text{HgAg}_6\text{O}_8(\text{NO}_3)$ [122], während *T.J. Mormann* und *W. Jeitschko* im Jahre 1999 die Substanz $\text{AgHg}_2\text{O}_2(\text{NO}_3)$ charakterisieren konnten [123].

Zum Themenbereich der Quecksilber(II)-sulfidpseudohalogenide wurden bisher so gut wie keine Untersuchungen durchgeführt. Eine der wenigen der Verbindungsklasse zuzuordnenden Substanzen ist das im Jahre 1923 von *Y. Venkataramaiah* und *S. V. Raghava Rao* dargestellte $\text{Hg}(\text{HS})(\text{SCN})$ [124], das jedoch in der späteren Literatur nicht weiter beschrieben wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Synthese von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidpseudohalogeniden für die Pseudohalogenide Cyanid, Nitrat und Thiocyanat durchgeführt.

Für die Cyanide wurden hierbei unterschiedliche Gemenge aus Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-cyanid mit Quecksilber(II)-sulfid umgesetzt. Die Reaktion erfolgte bei diesen Experimenten sowohl auf hydrothermale Weise mit Wasser als Lösungsmittel als auch auf dem Wege der Festkörperreaktion bei verschiedenen Temperaturen. Die so erhaltenen Präparate wurden anschließend röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert. In keinem der durchgeführten Experimente konnten Hinweise auf die Bildung von Quecksilber(II)-sulfidcyaniden erhalten werden.

Entsprechend zu den oben genannten oxidischen Quecksilber(II)-nitrat wurden ebenfalls Experimente zur Darstellung von Quecksilber(II)-sulfidnitrat durchgeführt. Hierzu wurden unterschiedliche Gemenge von Quecksilber(II)-nitrat und Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-sulfid auf dem Wege der Feststoffreaktion umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte hierbei bei unterschiedlichen Temperaturen im dynamischen Vakuum, um ein Bersten der verwendeten Ampulle durch den aufgrund von gasförmigen Reaktionsprodukten erzeugten Druckanstieg zu verhindern. Die Charakterisierung der so erhaltenen Präparate mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte neben deutlichen Phasenanteilen von Quecksilber(II)-oxid keine Hinweise auf Quecksilber(II)-sulfidnitrate, so dass auf weitere Experimente verzichtet wurde.

Auf dem Gebiet der Thiocyanate wurden Experimente zur Reproduzierbarkeit der von *Y. Venkataramaiah* und *S. V. Raghava Rao* beschriebenen Verbindung $\text{Hg}(\text{HS})(\text{SCN})$ [124] durchgeführt, die jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis führten. Zur Synthese von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden wurden weiterhin unterschiedliche Gemenge von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und verschiedenen Münzmetall(I)-halogeniden und -sulfiden sowohl hydrothermal als auch feststoffchemisch umgesetzt. Die so erhaltenen Präparate wurden röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert und zeigten in den meisten Fällen nur die Reflexe der entsprechenden Eduktgemenge. Auch eine solvothermale Umsetzung der Edukte in Ethylen- und Diethylenglykol führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Da die entsprechenden Thiocyanate eine recht geringe thermische Stabilität aufwiesen, wurden weiterhin Umsetzungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur vorgenommen. Hierbei kam als Lösungsmittel vor allem Pyridin zum Einsatz, da das ansonsten relativ schwerlösliche $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ hierin eine gute Löslichkeit aufweist. Eine Synthese von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidthiocyanaten war zwar auch unter Anwendung dieses Reaktionsweges nicht möglich, jedoch konnten bei diesen Experimenten Kristalle der im folgenden beschriebenen Verbindung mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ erhalten und teilweise charakterisiert werden.

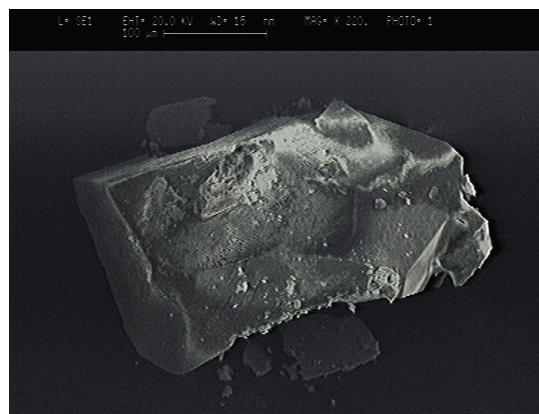


Abbildung 5.1:
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ -Kristalls. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht $100\text{ }\mu\text{m}$.

5.1.2 Die Verbindung $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$

Darstellungsmethode

Die Verbindung $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ wurde bei Untersuchungen zur Darstellung von Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidthiocyanaten in Form großer gelber Kristalle erhalten. Zur Synthese wurden $200,8\text{ mg}$ ($1,26\text{ mmol}$) Cu_2S (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) in eine Lösung von $799,2\text{ mg}$ ($2,52\text{ mmol}$) Hg(SCN)_2 (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) in 20 mL Pyridin (p.a., Fluka) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend ließ man die so erhaltene Lösung über etwa 10 Tage bei Raumtemperatur eintrocknen, wodurch $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ in Form großer gelblicher Kristalle erhalten wurde. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristallfragments ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse von $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ wurden ausgewählte Kristalle in Glaskapillaren von $0,3\text{ mm}$ Innendurchmesser befestigt und eingeschmolzen.

Die röntgenographischen Messungen wurden mit einem κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die so ermittelten Reflexintensitäten wurden unter Anwendung des Programmpakets *Denzo/Scalepack* [69] einer Datenreduktion unterzogen. Die vorläufige Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit dem Programm *SHELXS86* [71] auf dem Wege der direkten Methoden, die anschließende Strukturverfeinerung erfolgte basierend auf F^2 mit dem Programm *SHELXL97* [90].

Bei der Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur ergaben sich trotz guter Qualität der Einkristalle Probleme, die auf eine mögliche Fehlordnung, der in der Struktur eingelagerten Pyridin-Baueinheiten zurückzuführen sind. Eine Messung des Kristalls bei tieferen Temperaturen (100 K) brachte hinsichtlich

dieser Annahme jedoch keine weiteren Erkenntnisse.

Die Verfeinerung der Strukturdaten erlaubt bisher nur eine sichere Aussage zur Lage der Schweratome Kupfer und Quecksilber, während die weiteren Atomlageparameter noch mit größeren Unsicherheiten behaftet sind. Weiterhin ist eine endgültige Aussage über den Raumgruppentyp der Verbindung noch nicht möglich, außerdem musste die Verfeinerung ohne Berücksichtigung der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter erfolgen. Trotz Allem lassen sich aus den erfolgten Strukturbestimmungen und -verfeinerungen bereits charakteristische Fragmente der Kristallstruktur beschreiben und diskutieren. Eine genauere Ermittlung der Kristallstruktur von $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

In Tabelle 5.1 sind Einzelheiten zur Datenerfassung und Kristallstrukturbestimmung sowie die kristallographischen Daten von $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ zusammengefasst. Die Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der ermittelten relativen Ortskoordinaten der Atome sowie der berechneten isotropen thermischen Auslenkungsparameter. Eine Übersicht ausgewählter interatomarer Abstände und Bindungswinkel findet sich bei der Diskussion der Kristallstruktur im nächsten Unterabschnitt.

Diskussion der Kristallstruktur von $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$

Die bisherige Lösung der Kristallstruktur von $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ legt den Raumgruppentyp $P2_12_12_1$ (Nr. 19) zugrunde. Die Elementarzelle beinhaltet vier Formeleinheiten.

Die Quecksilberatome in $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ sind von drei Schwefelatomen nahezu trigonal planar umgeben. Die interatomaren Abstände zu den drei Schwefelatomen liegen hierbei alle bei etwa 2,52 Å und somit geringfügig über dem für Hg(SCN)_2 beobachteten Wert von 2,38 Å [125]. Der Wert der Quecksilber-Schwefel-Kontakte in $\text{CuHg(py)}_3(\text{SCN})_3$ entspricht jedoch dem beispielsweise in CuHg(SCN)_4 ermittelten Hg-S-Abstand von 2,53 Å [126]. Die beobachteten S-Hg-S-Bindungswinkel liegen mit Werten zwischen 119,4° und 121,1° alle sehr nah am Idealwert von 120°. Eine vergleichbare nahezu planare Umgebung eines Quecksilberatoms mit drei Thiocyanatgruppen lässt sich beispielsweise in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Hg(SCN)}_3]$ beobachten, wobei dort die Abweichungen von der Planarität stärker ausgeprägt sind, als in der hier beschriebenen Verbindung [127].

Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch die Stickstoffatome zweier Pyridinringe zu einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide ergänzt. Die interatomaren Abstände zwischen den Quecksilber- und den Stickstoffatomen liegt hierbei im Bereich von 2,6 Å bis 2,7 Å und damit über den Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen. So finden sich in $[\text{HgBr}_2(\text{py})_2]$ Abstände von etwa 2,38 Å [128], in $[\text{Hg(py)}_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$ von 2,10 Å [129] und in $[\text{HgI}_2(\text{py})_2]$ von 2,42 Å [130]. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass die Koordinati-

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ und Angaben zur Strukturbestimmung.

Substanzname	Kupfer(I)-Quecksilber(II)-tripyridin-trithiocyanat
Summenformel	$\text{CuHg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3(\text{SCN})_3$
Messtemperatur	295 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Elementarzellenparameter	$a = 8,438(2) \text{ \AA}$ $b = 15,333(3) \text{ \AA}$ $c = 17,267(4) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle	$2234,05 \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Farbe	hellgelb transparent
Kristallgestalt	Plättchen
Kristallgröße	$0,2 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient μ	$4,61 \text{ mm}^{-1}$
Diffraktometer	κ -CCD (<i>Nonius</i>)
Röntgenstrahlung	Molybdän- K_{α} ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$)
Messbereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 56,6^\circ$
Reflexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 20$ $-22 \leq l \leq 23$
Zahl der gemessenenen Reflexe	5562
Zahl der unabhängigen Reflexe	3087
Completeness	92,7%
interner R-Wert	4,41 %
F_{000}	1180,0
Strukturlösung	Direkte Methoden (<i>SHELXS86</i>)
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate (<i>SHELXL97</i>)
Zahl der verfeinerten Parameter	117
R-Wert für alle Reflexe	11,18 %
R-Wert für [Anzahl] Reflexe $> 4\sigma$	6,49 % [3087]
wR2	25,05 %
Goodness of Fit GooF	1,219
minimale Restelektronendichte	$-2,71 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
maximale Restelektronendichte	$1,78 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ [$d(\text{Hg})=0,45 \text{ \AA}$]

Tabelle 5.2: Relative Ortskoordinaten der Atomlagen und Parameter der isotropen thermischen Auslenkung $U_{iso}/\text{\AA}^2$ in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ entsprechend $T_{iso}(\sin\theta/\lambda) = e^{-8\pi U_{iso}(\sin\theta/\lambda)^2}$. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten nicht verfeinert werden und sind daher nicht angegeben.

Atom	Wyckoffsymbol	x	y	z	U_{iso}
Hg(1)	4a	0,2501(1)	0,16661(4)	0,25220(3)	0,050(2)
Cu(1)	4a	0,2492(4)	0,4968(1)	0,3627(1)	0,0494(4)
S(1)	4a	0,5092(7)	0,2500(5)	0,2503(7)	0,052(1)
S(2)	4a	0,9924(7)	0,2492(5)	0,2508(7)	0,054(2)
S(3)	4a	0,2459(8)	0,0021(4)	0,2561(2)	0,058(1)
N(1)	4a	0,837(2)	0,113(1)	0,176(1)	0,062(5)
N(2)	4a	0,967(2)	0,983(1)	0,180(1)	0,068(5)
N(3)	4a	0,388(3)	0,403(2)	0,330(1)	0,085(6)
N(4)	4a	0,244(2)	0,1690(9)	0,4046(7)	0,047(3)
N(5)	4a	0,233(2)	0,158(1)	0,0969(8)	0,053(4)
N(6)	4a	0,245(3)	0,5050(9)	0,4818(7)	0,045(3)
C(1)	4a	0,258(4)	0,163(1)	0,935(1)	0,069(5)
C(2)	4a	0,263(3)	0,172(1)	0,565(1)	0,056(4)
C(3)	4a	0,089(3)	0,998(2)	0,213(1)	0,062(5)
C(4)	4a	0,904(2)	0,167(1)	0,208(1)	0,044(4)
C(5)	4a	0,319(3)	0,230(2)	0,446(1)	0,062(5)
C(6)	4a	0,309(3)	0,219(2)	0,523(2)	0,072(8)
C(7)	4a	0,146(2)	0,216(2)	0,056(1)	0,059(6)
C(8)	4a	0,304(2)	0,106(2)	0,057(1)	0,062(6)
C(9)	4a	0,139(3)	0,104(2)	0,527(2)	0,067(6)
C(10)	4a	0,145(3)	0,115(2)	0,444(1)	0,064(6)
C(11)	4a	0,306(4)	0,111(2)	0,984(2)	0,10(1)
C(12)	4a	0,139(3)	0,230(2)	0,973(2)	0,079(7)
C(13)	4a	0,256(4)	0,509(2)	0,642(1)	0,088(6)
C(14)	4a	0,439(3)	0,333(2)	0,299(1)	0,059(5)
C(15)	4a	0,357(2)	0,447(1)	0,601(1)	0,070(5)
C(16)	4a	0,181(2)	0,557(1)	0,518(1)	0,070(5)
C(17)	4a	0,362(2)	0,454(1)	0,527(1)	0,071(5)
C(18)	4a	0,151(2)	0,565(1)	0,599(1)	0,077(5)

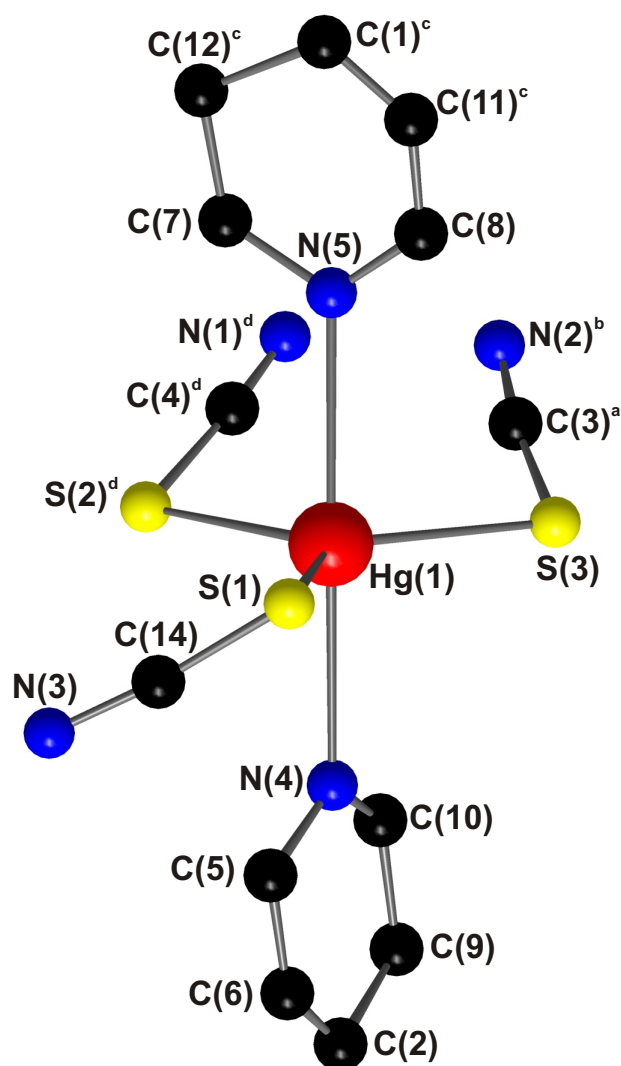
onzahl der Quecksilberatome in den genannten Verbindungen lediglich bei zwei ($[\text{Hg}(\text{py})_2][\text{Cr}_2\text{O}_7]$) bzw. vier liegt, so dass eine Verlängerung der Quecksilber-Stickstoff-Bindungen bei einer Vergrößerung der Koordinationszahl auf 5 nicht ungewöhnlich ist.

Die Koordinationssphäre der Quecksilber(II)-Atome in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der neben der Abbildung stehenden Tabelle aufgelistet.

Eine gute Vergleichsmöglichkeit der in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ beobachteten Quecksilberkoordination bietet die Verbindung $\text{FeHg}(\mu\text{-Ph}_2\text{Ppy})_2(\text{CO})_3(\text{SCN})_2$ [131]. Hier sind die Quecksilberatome trigonal planar von zwei Thiocyanatgruppen und einem Eisencarbonylfragment umgeben. Die Koordinationssphäre der Quecksilberatome wird durch die zwei Pyridinbaueinheiten zweier Diphenylphosphinopyridin-Baugruppen zu einer trigonalen Bipyramide ergänzt. Eine Kristallstruktur mit der in der hier beschriebenen Verbindung beobachteten Baueinheit aus drei Thiocyanatgruppen und zwei einzelnen Pyridinringen konnte in der Literatur bisher noch nicht beschrieben werden.

Die Kupferatome in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ sind von insgesamt vier Stickstoffatomen verzerrt teraedrisch umgeben, wobei drei der Stickstoffatome zu Thiocyanatgruppen gehören und das vierte Stickstoffatom Bestandteil eines koordinierenden Pyridinringes ist. Alle interatomaren Abstände liegen mit Werten von 1,9 Å bis 2,1 Å in der aus vergleichbaren Verbindungen bekannten Größenordnung. So werden beispielsweise in $\text{Cu}(\text{SCN})$ Kupfer-Stickstoff-Abstände von 1,93 Å beobachtet [132].

Ein Vergleich der in dieser Verbindung beobachteten Primärkoordination der Kupferionen mit den in anderen Verbindungen gebildeten Umgebungen gestaltet sich aufgrund der bisher sehr geringen Zahl an Kupfer(I)-thiocyanat-Pyridinsolvaten relativ schwierig. Während über vergleichbare Kupfer(II)-Verbindungen diverse Berichte existieren, in denen entsprechende Verbindungen beschrieben werden konnten [133, 134], gibt es zu den vergleichbaren Kupfer(I)-verbindungen bisher lediglich die von *A. H. White et al.* im Jahre 1984 durchgeführten Untersuchungen [135]. Die Autoren konnten hier unter Verwendung von Kupfer(I)-thiocyanat und verschiedenen substituierten Pyridinbasen sieben Kupfer(I)-thiocyanat-Solvate synthetisieren und strukturell charakterisieren. Die Kupferatome sind innerhalb dieser Verbindungen in der Regel von drei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei zwei der Stickstoffatome Pyridinringen zuzuordnen sind. Die beobachteten Kupfer-Stickstoff-Abstände liegen mit Werten von 1,9 Å bis 2,2 Å in dem für $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ beobachteten Größenordnungsbereich.



Atome	Abstand
Hg(1) - S(1)	2,533 Å
Hg(1) - S(2) ^d	2,517 Å
Hg(1) - S(3)	2,523 Å
Hg(1) - N(4)	2,633 Å
Hg(1) - N(5)	2,689 Å
S(3) - C(3) ^a	1,518 Å
C(3) ^a - N(2) ^b	1,198 Å
S(2) ^d - C(4) ^d	1,642 Å
C(4) ^d - N(1) ^d	1,135 Å
S(1) - C(14)	1,635 Å
C(14) - N(3)	1,276 Å
N(5) - C(8)	1,217 Å
C(8) - C(11) ^c	1,256 Å
C(11) ^c - C(1) ^c	1,229 Å
C(1) ^c - C(12) ^c	1,572 Å
C(12) ^c - C(7)	1,441 Å
C(7) - N(5)	1,362 Å
N(4) - C(5)	1,346 Å
C(5) - C(6)	1,338 Å
C(6) - C(2)	1,097 Å
C(2) - C(9)	1,617 Å
C(9) - C(10)	1,445 Å
C(10) - N(4)	1,357 Å
Atome	Winkel
S(1) - Hg - S(2) ^d	119,5°
S(2) ^d - Hg - S(3)	119,4°
S(3) - Hg - S(1)	121,1°
N(4) - Hg - N(5)	175,2°
N(4) - Hg - S(1)	91,3°
N(4) - Hg - S(2) ^d	89,1°
N(4) - Hg - S(3)	89,3°
N(5) - Hg - S(1)	93,4°
N(5) - Hg - S(2) ^d	88,2°
N(5) - Hg - S(3)	88,6°

Abbildung 5.2: Koordinationssphäre des Hg-Atoms in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $x, -1+y, z$; b: $-1+x, -1+y, z$; c: $x, y, -1+z$; d: $-1+x, y, z$.

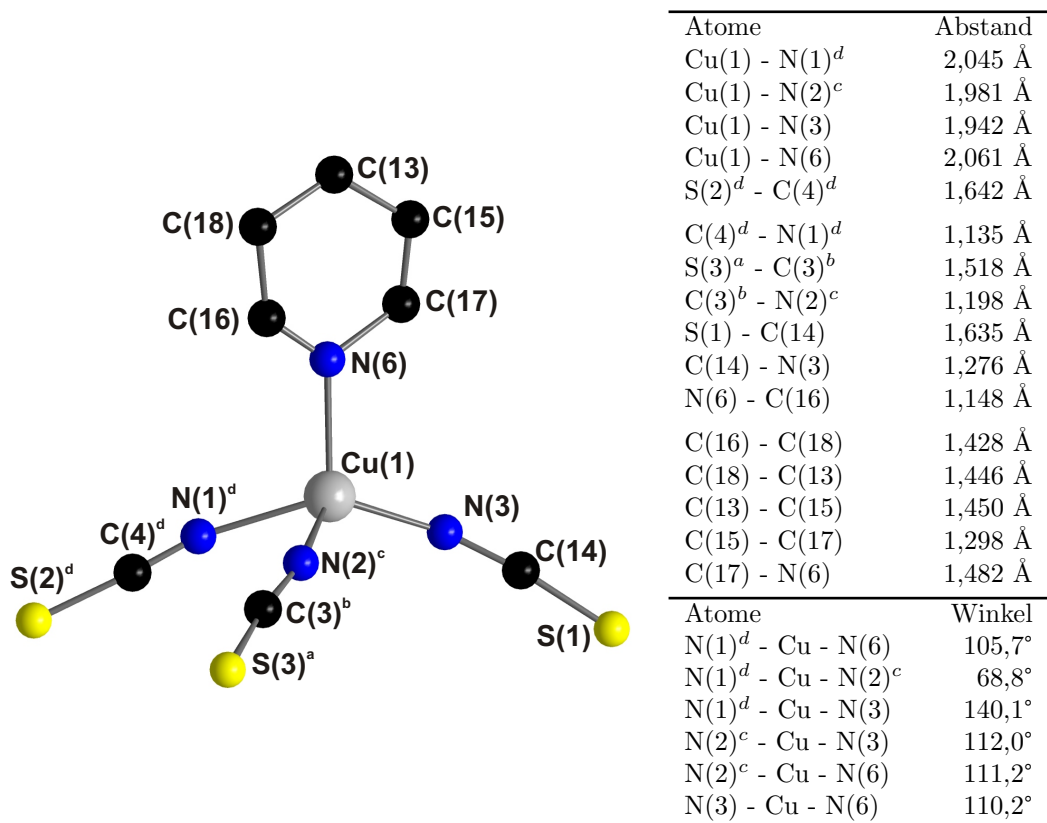


Abbildung 5.3: Koordinationssphäre des Cu-Atoms in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in der nebenstehenden Tabelle aufgelistet. Die verwendeten Indizes entsprechen folgenden Symmetrieeoperationen: a: $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; b: $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; c: $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; d: $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

5.2 Substitution des Quecksilbers

Neben Experimenten zur Synthese von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Untersuchungen zur Darstellung von Münzmetall(I)-Cadmium(II)- und Münzmetall(I)-Bismut(III)-sulfidhalogeniden durchgeführt.

5.2.1 Cadmium-Verbindungen

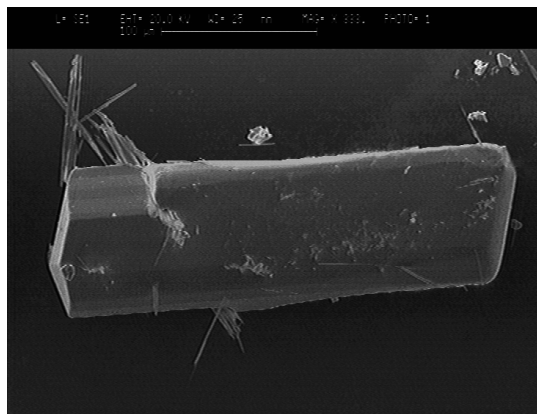
Im Bereich der entsprechenden Cadmiumverbindungen finden sich in der Literatur Hinweise auf eine Substanz der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$. Die Verbindung kristallisiert nach Angabe des Autors im Wurtzit-Strukturtyp mit den Elementarzellenparametern $a=4,247(1) \text{ \AA}$ und $c=6,952(1) \text{ \AA}$ [60]. Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sollte eine endgültige Strukturaufklärung von $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$ sowie die Synthese ähnlicher Verbindungen sein. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Eduktgemenge bestehend aus Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-halogenid und Cadmium(II)-sulfid sowohl feststoffchemisch als auch solvothermal bei unterschiedlichen Bedingungen behandelt. Weiterhin kamen entsprechend Eduktgemenge aus Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-halogenid, Cadmium(II)-sulfid und Cadmium(II)-halogenid zum Einsatz. Die Untersuchungen wurden für die Halogenide Chlor, Brom und Iod durchgeführt. Die so erhaltenen Präparate wurden nach Ablauf der Reaktion röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. In keinem der durchgeführten Experimente konnten Hinweise auf quaternäre Cadmium(II)-sulfidhalogenide erhalten werden, in den meisten Fällen lagen die Edukte nach Ablauf der Reaktionszeit unverändert vor. Eine gezielte Synthese der von *Dreisbach* beschriebenen Verbindung $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$ konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden. Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhalts wäre die schon von *Dreisbach* vermutete Tatsache, dass es sich bei $\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{S}_2\text{I}_4$ nicht um eine isolierte Phase, sondern nur um einen Teil des Löslichkeitsbereiches zwischen Kupferiodid und Cadmiumsulfid handelt.

5.2.2 Bismut-Verbindungen

Zum Themenbereich der Münzmetall(I)-Bismut(III)-sulfidhalogenide existierten zu Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen nur sehr wenige experimentelle Erkenntnisse. Im Jahre 1974 beschrieben *J. Lewis jr.* und *V. Kupčik* eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Cl}$, die nach Angabe der Autoren im Raumgruppentyp $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Elementarzellenparametern $a=20,719(7) \text{ \AA}$, $b=10,308(3) \text{ \AA}$ und $c=4,00(1) \text{ \AA}$ kristallisiert [136]. Ein Jahr später gelang *K. Mariolacos* und *V. Kupčik* die Synthese der isotypen Verbindung $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Br}$ [137] mit den Elementarzellenparametern $a=20,929(8) \text{ \AA}$, $b=10,440(5) \text{ \AA}$ und $c=4,015(4) \text{ \AA}$.

Abbildung 5.4:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls des unbekannten Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodids. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 100 μm .



Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum Themengebiet der Münzmetall(I)-Bismut(III)-sulfidhalogenide solvothermale und festkörperchemische Experimente mit verschiedenen Eduktzusammensetzungen durchgeführt. In deren Verlauf konnten die im folgenden beschriebenen Verbindungen erhalten werden.

Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodide

Durch festkörperchemische Umsetzung von 135,1 mg (0,71 mmol) Kupfer(I)-iodid (p.a., Fluka) mit 364,9 mg (0,71 mmol) Bismut(III)-sulfid (99,9%, Alfa Aesar) bei 400 °C über einen Zeitraum von 8 Monaten konnten nahezu schwarze Kristalle eines bisher in der Literatur nicht beschriebenen Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodids erhalten werden. Kristalle der gleichen Verbindung sind ebenfalls durch eine solvothermale Umsetzung von 110,2 mg (0,58 mmol) CuI (p.a., Fluka), 297,6 mg (0,58 mmol) Bi₂S₃ (99,9%, Alfa Aesar) und 92,1 mg (0,58 mmol) Cu₂S (eigene Herstellung, vgl. Abschnitt 2.2.2) in Gegenwart von 0,5 mL HI-Lösung (7%) bei 300 °C über 20 Tage zugänglich. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines auf diesem Wege erhaltenen Kristalls ist in Abbildung 5.4 zusammen mit einigen Kristallnadeln gleicher Zusammensetzung dargestellt. Verschiedene Kristalle wurden weiterhin einer EDX-Analyse unterzogen. Die ermittelten Elementanteile ergaben 26,1 atom% Kupfer, 19,3 atom% Bismut, 35,7 atom% Schwefel und 19,0 atom% Iod.

Die beschriebenen Kristalle wurden mit Hilfe eines κ -CCD-Vierkreisdiffraktometers röntgenographisch untersucht. Als Elementarzellenparameter wurden für alle analysierten Kristalle die Werte $a=8,02$ Å, $b=26,43$ Å und $c=23,59$ Å im orthorhombischen Kristallsystem ermittelt. Eine Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur der Verbindung war jedoch nicht möglich. Eine genauere Betrachtung der aufgenommenen Beugungsbilder und der daraus mit Hilfe des Programms *Precession* [138] berechneten Precessionaufnahmen lieferten aufgrund unsystematischer Reflexaufspaltungen Anzeichen für das Vorliegen einer inkomensurablen Struktur oder eines anderen kristallographischen Problems. Eine

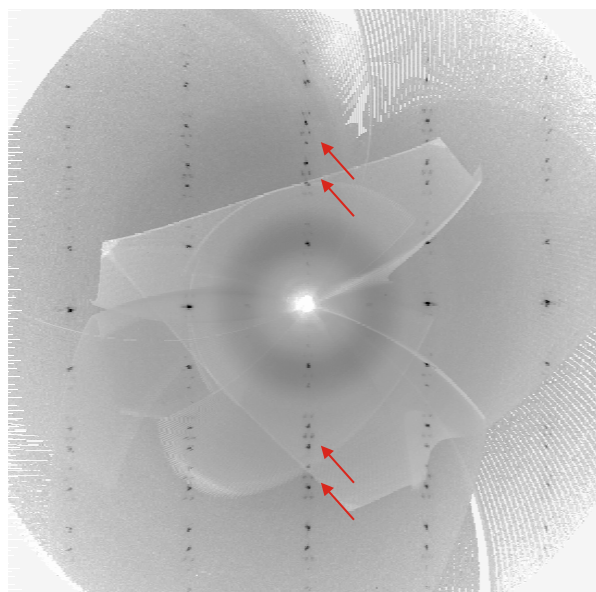


Abbildung 5.5:
Berechnete Precessionaufnahme der $h0l$ -Ebene des unbekannten Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodids. Die roten Pfeile kennzeichnen unsystematische Reflexaufspaltungen.

entsprechende Aufnahme ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben, die Reflexaufspaltungen sind durch farbige Pfeile markiert. Auf weitere Untersuchungen dieser Verbindung wurde aufgrund der kristallographischen Probleme zunächst verzichtet.

Silber(I)-Bismut(III)-sulfidchloride

Entsprechend des bei der oben beschriebenen Kupferverbindung angegebenen Synthesewegs ist eine Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ aus 109,0 mg (0,76 mmol) AgCl (p.a., Riedel de Haën) und 391,0 mg (0,76 mmol) Bi_2S_3 auf dem Wege der Festkörperreaktion bei 400 °C innerhalb von 5 Monaten darstellbar. Weitere Untersuchungen auf diesem Themengebiet wurden jedoch eingestellt, da parallel zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten mehrere Artikel zum Themengebiet der Silber(I)-Bismut(III)-sulfidhalogenide veröffentlicht wurden [139–141]. Bei persönlichen Gesprächen wurde bekannt, dass *M. Ruck* bereits verschiedene Münzmetall(I)-Bismut(III)-sulfidchloride und -bromide synthetisieren und charakterisieren konnte, so dass eigene Arbeiten auf dem Gebiet der Bismutverbindungen nicht weiter vorangetrieben wurden.

5.3 Substitution der Münzmetalle

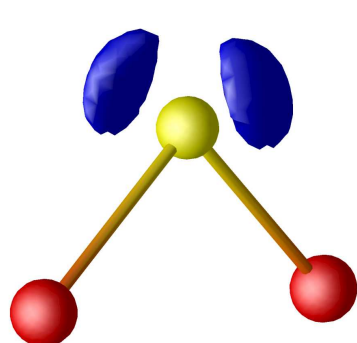
Außer zu den quaternären Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden des einwertigen Silbers und Kupfer existieren in der Literatur bisher keine Hinweise zu entsprechenden Verbindungen anderer einwertiger Metalle. Im Rahmen dieser Arbeit

wurden ergänzend Experimente zur Synthese von quaternären Thallium(I)- und Gold(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide durchgeführt. Hierzu wurden die entsprechenden Thallium(I)-Halogenide und Gold(I)-Halogenide mit Quecksilbersulfid umgesetzt. Bei diesen Präparaten konnten jedoch weder durch Solvothermalsynthese noch auf dem Wege der Festkörperreaktion Hinweise auf entsprechende Verbindungen erhalten werden. In weiteren Experimenten zum Ersatz der Münzmetall(I)-Kationen durch Alkalimetall-Kationen dienten ebenfalls Alkalimetall-Halogenide und Quecksilbersulfid als Edukte. Hier konnten ebenfalls keine Hinweise auf eine mögliche Umsetzung der Ausgangssubstanzen erhalten werden.

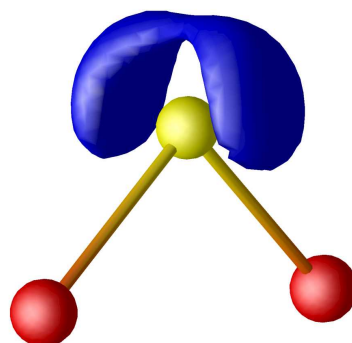
6 Theoretische Betrachtungen

Wie bereits in Kapitel 1 diskutiert, weisen Quecksilber(II)-sulfid und verwandte Verbindungen eine sehr geringe Löslichkeit in wässrigen Lösungsmitteln auf. Quecksilber besitzt weiterhin in seinen Reaktionen eine sehr hohe Affinität zu Schwefel. Diese beiden Tatsachen werden in der Literatur zumeist mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil der Quecksilber-Schwefel-Bindung erläutert. Für qualitative Aussagen eines solchen kovalenten Bindungscharakters bietet die Elektronenlokalisierungsfunktion ein wirkungsvolles Werkzeug. Im Rahmen verschiedener Untersuchungen konnte mit ihrer Hilfe der Bindungscharakter innerhalb kovalenter und ionogener Substanzen analysiert werden. Das Spektrum der untersuchten Bindungen reicht hierbei von den klassischen Einfach- und Mehrfachbindungen in organischen Molekülen wie Ethan, Ethin und Benzol bis hin zu ionogenen Wechselwirkungen in Salzen wie beispielsweise KCl [39]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion zur genaueren Analyse der Quecksilber-Schwefel-Bindung eingesetzt. Die Berechnungen der ELF wurden für die Modellschubstanz α -HgS (Zinnober) durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten unter Verwendung des Programmpakets *TB-LMTO-ASA* (*tight-binding linear muffin-tin-orbital in the atomic sphere approximation* [41]). Die optische Aufbereitung der erhaltenen Daten wurde mit dem auf dem *IBM Data Explorer* basierenden *OpenDX Visualization Data Explorer* [42] durchgeführt.

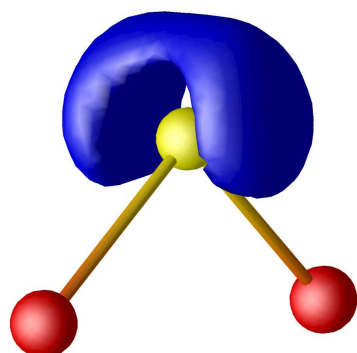
Die Elektronenlokalisierungsfunktion für die Umgebung der Schwefelatome in Zinnober ist in Abbildung 6.1 für sechs verschiedene Isoflächen dargestellt. Die in Teilabbildung 6.1(a) dargestellte Isofläche für einen Wert von 0,90 gibt sehr gut die Lage der beiden freien Elektronenpaare am Schwefelatom wieder. Der relativ hohe Wert der ELF deutet auf eine sehr ausgeprägte Lokalisierung dieser gepaarten Elektronen hin. Eine Verkleinerung des betrachteten Isowertes auf 0,875 und 0,85 führt zu einem Verschmelzen der Isoflächen zu einem Halbring (vgl. Abbildungen 6.1(b) und 6.1(c)). Diese Form der Elektronenlokalisierungsfunktion erinnert an die in den Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogeniden in der Umgebung der Schwefelatome beobachteten Isoflächen. Eine weitere Verringerung des Isowertes zeigt für Werte von 0,825 und 0,8125 erste Hinweise auf eine Lokalisierung von gepaarten Elektronen im Bereich der Quecksilber-Schwefel-Bindungen (Abbildungen 6.1(d) und 6.1(e)). Diese Zahlenwerte liegen somit weit über dem Wert der statistischen Verteilung von 0,5. Die Lokalisierung der Elektronen im Bereich der Quecksilber-Schwefel-Kontakte liefert also deutliche Hinweise auf eine Kovalenz der betrachteten Bindung.



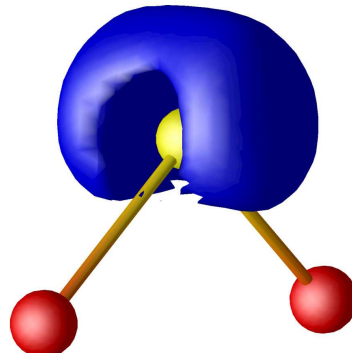
(a) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,900.



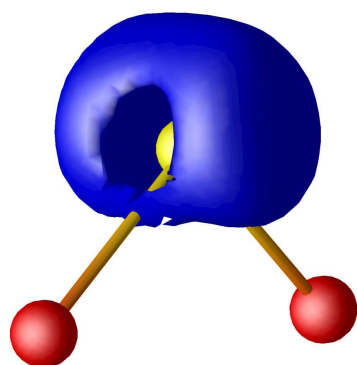
(b) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,875.



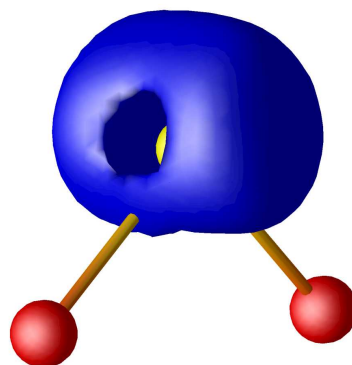
(c) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,850.



(d) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,825.



(e) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,8125.



(f) ELF-Isofläche für einen Wert von 0,800.

Abbildung 6.1: Elektronenlokalisierungsfunktion in der Umgebung der Schwefel-
atome in Zinnober für verschiedene Isowerte. Quecksilberatome
sind rot, Schwefelatome gelb dargestellt. Die Isoflächen sind blau
eingezeichnet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Vor Allem für die Substanzklasse der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodide wurden im Rahmen dieser Arbeit vielfältige neue Erkenntnisse gewonnen. So gelang es, die Verbindungen α -AgHgSI, β -AgHgSI, CuHgSI und CuHg₂S₂I auf hydrothermale Wege einkristallin zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Die Kristallstruktur von Ag₂HgSI₂ wurde anhand von röntgenographischen Pulveruntersuchungen bestimmt und durch Anwendung von Rietveld-Methoden verfeinert. Darüber hinaus wurden Hinweise auf eine neuartige Modifikation von CuHgSCl sowie auf ein bisher unbekanntes Kupfer(I)-Quecksilber(II)-thiocyanat-pyridinaddukt erhalten. Weiterhin gelang die Analyse von Mischkristallen im System CuI:HgS. In allen drei Fällen wurden konkrete Strukturvorschläge für die Verbindungen erarbeitet. Im Bereich verwandter Systeme wurden Kristalle eines bisher unbekannten Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodids dargestellt. Auf eine weitergehende strukturelle Untersuchung wurde hier aufgrund von thematischen Überschneidungen mit anderen Arbeitsgruppen verzichtet.

Für die Kristallstruktur von β -AgHgSI wurden eindimensional-unendliche Quecksilber-Schwefelketten beobachtet, die eine planare burgzinnenartige Anordnung aufweisen. Diese Kettenstruktur wurde bereits für verschiedene quaternäre Quecksilber(II)-sulfidhalogenide beschrieben. So finden sich in AgHgSBr, CuHgSBr und α -CuHgSCl sehr ähnliche Struktur motive. Für β -AgHgSI wurde weiterhin die enge strukturelle Verwandtschaft mit γ -Hg₃S₂Cl₂ aufgezeigt. Außerdem wurde im Rahmen der Kristallstrukturanalyse von β -AgHgSI ein Silber-Fehlorderungsmodell entwickelt und diskutiert.

In weiteren Untersuchungen wurde die Synthese und strukturelle Charakterisierung von α -AgHgSI, der Hochtemperaturmodifikation von β -AgHgSI durchgeführt sowie die Phasenumwandlung zwischen den beiden AgHgSI-Modifikationen diskutiert. Die Quecksilbersulfid-Baueinheiten in dieser Kristallstruktur sind in Form von planaren Zickzackketten angeordnet. Ähnliche Baueinheiten können beispielsweise in β -CuHgSCl und AgHgSCl beobachtet werden. Die durch die planaren Ketten aufgespannten Ebenen weisen eine charakteristische Verkipfung zueinander auf. Ähnliches wurde bisher nur für die Quecksilber-Sauerstoff-Ketten in der Kristallstruktur von Hg(OH)F beschrieben. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen gelang außerdem die Synthese und Charakterisierung der Verbindung CuHgSI, deren Kristallstruktur eine enge Verwandtschaft zu der von α -AgHgSI aufweist. Bei der vergleichenden Gegenüberstellung der

beiden Strukturen wurden signifikante Unterschiede in beiden Kristallstrukturen mit einer unterschiedlichen Münzmetall-Anordnung innerhalb des Kristallgitters erläutert.

Neben den Verbindungen der Zusammensetzung MHgSI ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}$) gelang weiterhin die Synthese zweier Verbindungen mit abweichender Zusammensetzung. In Ag_2HgSI_2 werden innerhalb der Kristallstruktur planare Quecksilber-Schwefel-Zickzackketten aufgebaut, die parallel zueinander angeordnet sind. Der Aufbau der Ketten erinnert dabei an die in $\alpha\text{-AgHgSI}$ beobachteten Strukturen, wobei hier jedoch keine Verkipfung der Kettenebenen beobachtet wird. Innerhalb der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ kann für die Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide erstmals eine von der Linearität abweichende tetraedrische Quecksilberkoordination beobachtet werden, die der Koordination von Quecksilber in Metacinnabarit entspricht. In den bisherigen Verbindungen wurde bisher lediglich eine lineare oder verzerrt lineare Quecksilberumgebung gebildet. Weiterhin wurden in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ für die quaternären Quecksilbersulfidhalogenide erstmals isolierte HgS_2 -Baueinheiten beschrieben. Eine Analyse der beobachteten Kupfer-Quecksilber-Fehlordnung sollte in zukünftigen Untersuchungen durch die Bestimmung der Ionenleitfähigkeit der Verbindung ergänzt werden. Weiterhin könnten temperaturabhängige Messungen Aussagen über eine mögliche Ausordnung der Kristallstruktur ermöglichen.

Im Rahmen weiterer Experimente wurden im Bereich der Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodide strukturelle Untersuchungen an CuI-HgS -Mischkristallen durchgeführt. Für die analysierten Kristalle konnte ein auf Zinkblende basierendes Strukturmodell erarbeitet und verfeinert werden, wobei die Zusammensetzung der Kristalle mit $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$ ($x=0,76$) bestimmt wurde. Hervorzuheben ist hierbei das parallele Auftreten des Zinkblende- und Wurtzit-Strukturtyps im Bereich der Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidiodide. Darüber hinaus konnten Hinweise für eine 27-fache Überstruktur der Mischkristallphase beobachtet werden. Zukünftige Untersuchungen sollten hier weitere Erkenntnisse ermöglichen.

Im Bereich der Kupfer(I)-Quecksilber(II)-sulfidchloride gelang die Darstellung einer neuen Modifikation von CuHgSCl . Die Kristallstruktur von $\gamma\text{-CuHgSCl}$ zeigt hierbei eine enge Verwandtschaft zum strukturellen Aufbau von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$. Die beobachteten Quecksilber-Schwefel-Baugruppen liegen als isolierte Hg_4S_4 -Quadrate vor, die innerhalb der Kristallstruktur parallel angeordnet sind. Weitere Untersuchungen könnten hier in Zukunft eine endgültige Lösung der Kristallstruktur ermöglichen sowie die Verbindung zu der in der Literatur beschriebenen strukturell ähnlichen Verbindung $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{Cl}$ aufzeigen.

Bei Untersuchungen im Themenbereich von Kupfer(I)-Bismut(III)-sulfidiodiden wurden Hinweise auf eine neuartige Phase erhalten. Die Kristallstruktur konnte jedoch anhand der untersuchten Einkristalle aufgrund einer naheliegenden Inkommensurabilität nicht ermittelt werden. Weitere Untersuchungen im Themengebiet der Bismutverbindungen wurden aufgrund thematischer Über-

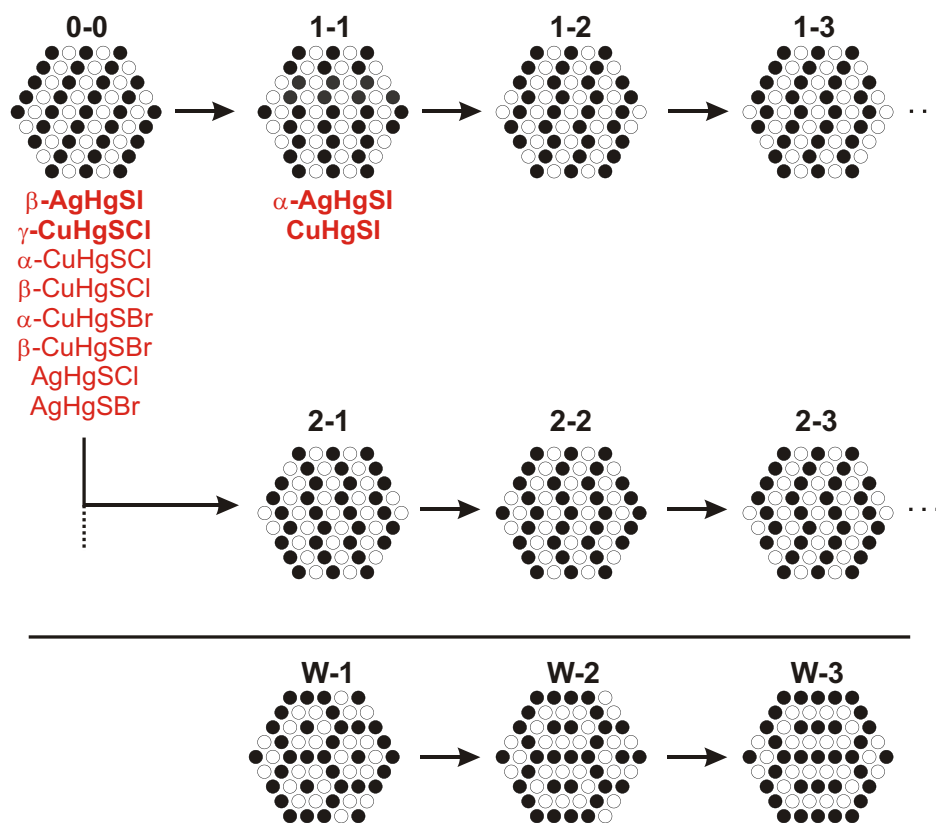


Abbildung 7.1: Auswahl möglicher Besetzungsmuster von hexagonalen Schichten mit zwei verschiedenen Ionensorten im Verhältnis 1:1 und Einordnung der bisher strukturell geklärten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind fettgedruckt.

schneidungen mit anderen Arbeitsgruppen eingestellt.

Bei Versuchen zur Synthese von Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidthiocyanaten gelang die Synthese eines bisher unbekannten Kupfer(I)-Quecksilber(II)-thiocyanat-pyridinadduktes, für das basierend auf röntgenographischen Untersuchungen die charakteristischen Strukturfragmente beschrieben werden konnten. Eine Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur war aufgrund von Fehlorderungen der Pyridinringe nicht möglich. Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Tieftemperaturmessungen zu keinem endgültigen Ergebnis führten, könnte in Zukunft eine Variation der Syntheseroute oder des Lösungsmittels Ansätze für das Verständnis dieser Kristallstruktur liefern.

Für die Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide wurde im Verlauf dieser Arbeit ein verbindungsübergreifendes Strukturprinzip entwickelt. So bilden

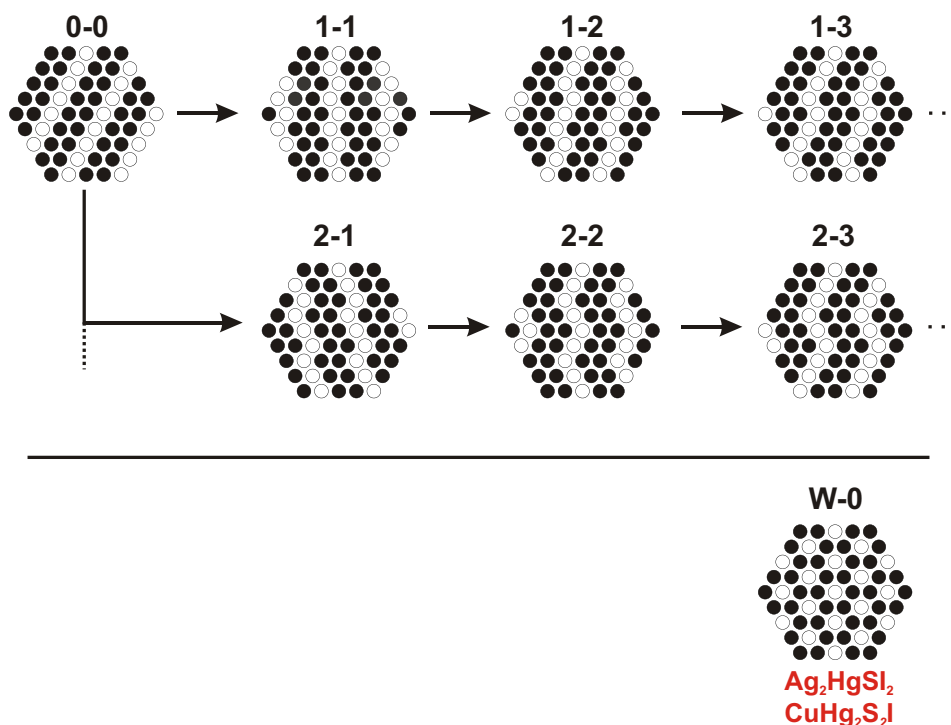


Abbildung 7.2: Auswahl möglicher Besetzungsmuster von hexagonalen Schichten mit zwei verschiedenen Ionensorten im Verhältnis 2:1 bzw. 1:2 und Einordnung der bisher strukturell geklärten Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide. Die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen sind fettgedruckt.

in der überwiegenden Anzahl der bisher strukturell geklärten Verbindungen die Schwefel- und Halogenatome das Motiv einer durch den sterischen Anspruch freier Elektronenpaare verzerrten, hexagonal dichtesten Kugelpackung, in der die Kationen Teile der Tetraeder- und Oktaederlücken besetzen. Eine Unterteilung der so gebildeten Strukturvarianten in verschiedene Teilgruppen ist über die Analyse der Anionenarrangements innerhalb der hexagonalen Schichten möglich. Eine Einordnung der bisher strukturell geklärten quaternären Quecksilber(II)-sulfidhalogenide der Zusammensetzung MHgSX ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in das in Abbildung 1.5 (S. 10) bereits vorgestellte Schema ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Eine entsprechende Abbildung für Verbindungen mit einem Anionenverhältnis von 2:1 bzw. 1:2 zeigt Abbildung 7.2.

Für die bisher strukturell beschriebenen Verbindungen mit einem Anionenverhältnis von 1:1 ergeben sich die mit 0-0 und 1-1 bezeichneten Besetzungsmuster innerhalb der hexagonalen Schichten, wobei die Bildung ungewinkelter Anionenstränge nach dem 0-0-Muster bevorzugt stattzufinden scheint. So kann

ten für ein Besetzungsmuster 1-1 bisher lediglich die Verbindungen CuHgSI und α -AgHgSI aufgefunden werden. Eine Bildung von wabenartigen Anordnungen nach den Mustern W-1 bis W-3 wurde für die Verbindungen der Zusammensetzung MHgSX (M=Cu,Ag; X=Cl,Br,I) bisher nicht beobachtet. Dies ist aufgrund des komplexeren Aufbaus dieser Muster ähnlich wie für die stärker gewinkelten Anordnung 1-2, 2-1 usw. nicht überraschend. Im Bereich der Verbindungen mit Anionenverhältnissen von 1:2 und 2:1 wurden bisher lediglich die Kristallstrukturen von CuHg₂S₂I und Ag₂HgSI₂ bestimmt. Beide Verbindungen bilden hexagonale Anionenschichten der wabenartigen Anordnung W-0. Verbindungen mit Besetzungsmustern aus geraden oder gewinkelten Strängen wie 0-0 oder 1-1 konnten für diese Anionenverhältnisse bisher nicht beschrieben werden.

Ausgehend von der hexagonalen Anionen-anordnung wurden Parallelen der Kristallstrukturen von CuHg₂S₂I, CuHgSI und Ag₂HgSI₂ mit dem Wurtzitstrukturtyp beschrieben. Die Vergleichbarkeit wurde durch Angabe der entsprechenden Gruppe-Untergruppe-Beziehungen untermauert. Eine entsprechende strukturelle Verwandtschaft zwischen α -AgHgSI und Wurtzit liegt aufgrund der modifizierten Besetzung der Tetraederlücken in der Silberverbindung nicht vor.

Zusätzlich zu den Kristallstrukturunterschieden durch die Ionenanordnung innerhalb der hexagonalen Schichten sollten im realen Kristallgitter Verzerrungen innerhalb der Stapelung der hexagonalen Schichten sowie unterschiedliche Besetzungen der Lücken mit Kationen eine Vielzahl weiterer Variationen dieses Strukturprinzips ermöglichen. Ausgehend von dieser Überlegung scheint eine große strukturelle Vielfalt für diese Verbindungsklasse denkbar. Zukünftige Untersuchungen werden eine mögliche Übertragbarkeit des vorgestellten systematischen Ordnungsprinzips auf bisher strukturell nicht geklärte Verbindungen darlegen.

Im Bereich der Untersuchungsmethoden hat sich die Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion als wertvolles Hilfsmittel für das Verständnis der gebildeten Kristallstrukturen bewährt. So konnten strukturelle Verzerrungen in allen Fällen über den sterischen Platzbedarf der freien Elektronenpaare der Schwefel- oder Halogenatome beschrieben werden. Hervorzuheben ist hierbei die Tatsache, dass diese noch relativ junge Methode ein wirkungsvolles Werkzeug auch für komplexere Kristallstrukturen darstellt. In weitergehende Untersuchungen wurde mit Hilfe von ELF-Berechnungen der kovalente Bindungscharakter innerhalb von Zinnober diskutiert.

Bei den Synthesemethoden hat sich die Hydrothermalsynthese auch für die ansonsten nur schwer löslichen Quecksilbersulfidverbindungen als äußerst wirkungsvolles Darstellungsverfahren erwiesen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Reaktionsdrucks konnte hierbei durch solvothermale Umsetzungen innerhalb von Stahlautoklaven erreicht werden. Vor Allem durch diese Variation der Synthesemethode konnte eine signifikante Erhöhung des Reaktionsumsatzes und der Kristallinität der Produkte erreicht werden.

Teil II

Charakterisierung von Titandioxid-Photokatalysatoren – Einfluss von Synthesemethode und Dotierung

8 Einleitung

8.1 Allgemeines

Titandioxid findet in der Technik vor allen Dingen als Weißpigment Verwendung. Hierbei wird es nicht nur in weißen, sondern zusammen mit anderen Farbstoffen zur Erhöhung der Leuchtkraft und Brillanz auch in anderen Farben eingesetzt. Neben seiner Anwendung in Lacken und Druckfarben wird es aufgrund seiner Ungiftigkeit in Kosmetika wie Sonnencremes oder Pudern aber auch in Zahnpasta oder Salami umhüllungen verwendet. Im Bereich der Anstriche konnte Titandioxid das zuvor häufig verwendete Bleiweiß verdrängen, da es nicht nur ungiftiger sondern auch wesentlich langzeitstabiler ist. Neben einem guten Deckvermögen zeigt TiO_2 ebenfalls eine hohe Weißkraft, die durch den hohen Brechungsindex hervorgerufen wird. So beträgt der Brechungsindex von Anatas 2,448-2,561, der von Rutil 2,616-2,903. Damit besitzen beide Modifikationen einen höheren Wert als Diamant mit 2,417. Die Verwendung von Titandioxidkristallen als Schmucksteine ist jedoch aufgrund der geringen Härte nicht möglich [142].

In der Natur kommt Titandioxid in drei verschiedenen Modifikationen als Anatas, Rutil und Brookit vor, von denen nur den beiden erstgenannten eine technische Bedeutung zukommt. Einer der Gründe hierfür ist die technische Darstellungsmethode: Während Anatas und Rutil sowohl im Labormaßstab als auch großtechnisch relativ einfach zu synthetisieren sind, gelingt die Darstellung von Brookit nur unter genau definierten Bedingungen. Eine Möglichkeit der Brookitsynthese ist die hydrothermale Umsetzung in Gegenwart von Alkalimetallhaltigen basischen Lösungen [143].

In allen drei Modifikationen sind die Titanatome verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome wiederum sind trigonal von drei Titanatomen koordiniert. Die Unterschiede in den drei Modifikationen liegen im abweichenden Verknüpfungsgrad der Oktaeder untereinander. So ist in der Rutil-Modifikation jeder TiO_6 -Oktaeder mit zwei Oktaedern über gemeinsame Kanten und acht weiteren Oktaedern über gemeinsame Ecken verknüpft. In Anatas ist jeder TiO_6 -Oktaeder mit vier Oktaedern über gemeinsame Kanten und vier weiteren Oktaedern über gemeinsame Ecken verbunden. In Brookit ist schließlich jeder TiO_6 -Oktaeder mit drei Oktaedern kanten- und mit sechs Oktaedern eckenverknüpft. Die Kristallstrukturen der drei Titandioxidmodifikationen sind zusammen mit den kristallographischen Daten in den Abbildungen 8.1, 8.2

und 8.3 dargestellt.

Neben der Verwendung von Titandioxid als Weißpigment wurde in der jüngeren Vergangenheit auch die Wirkung des Materials als Photokatalysator immer mehr zum Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Erste Hinweise zur Wechselwirkung von Titandioxid mit Licht wurden hierbei bereits in den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts beschrieben. So zeigten Farben auf Titandioxidbasis negative Eigenschaften wie Ausbleichen der Farbstoffe oder Auskreiden der Farben, also eine Zerstörung des Bindemittels der Farbe und damit verbunden ein Auswaschen der Farbpigmente. Genauere Untersuchungen deckten Wechselwirkungen des Weißpigments mit dem Trägermaterial unter Einfluss von UV-Strahlung auf [147, 148]. In weiteren Experimenten konnte eine UV-induzierte Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III) sowie deren Reversibilität durch Luftsauerstoff nachgewiesen werden [149], was die Entdeckung der photokatalytischen Wirkung von Titandioxid bedeutete.

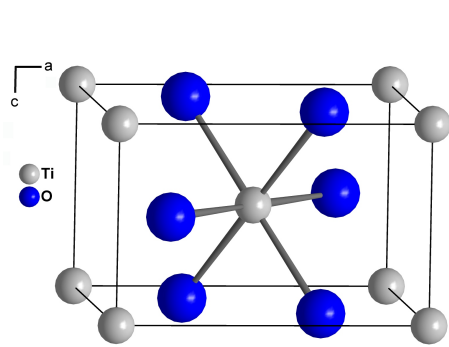
8.2 Photokatalyse und Katalysatormaterialien

Es sei zunächst angemerkt, dass dem Begriff der Photokatalyse in der Literatur eine zum Teil widersprüchliche Bedeutung zukommt. Da Katalysatoren im Verlauf der katalysierten Reaktion nicht verbraucht werden, ist die Photokatalyse nicht als Katalyse durch Photonen aufzufassen. Das Katalysatormaterial ist vielmehr eine halbleitende Substanz, welche die eingestrahlt Photonen aufnimmt und die so gewonnene Energie auf die Reaktionspartner überträgt. Eine Definition der IUPAC für den Begriff der Photokatalyse lautet [150]:

Photokatalyse ist eine katalytische Reaktion mit Lichtabsorption durch einen Katalysator oder ein Substrat.

Die Wirkungsweise von Halbleitermaterialien wie beispielsweise Titandioxid als Photokatalysatoren beruht auf einer Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband. Hierdurch wird durch ein eingestrahlt Photon genügend großer Energie ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Dies besteht aus einem Elektron e_{LB}^- im Leitungsband und einem Defektelektron h_{VB}^+ im Valenzband. Diese beiden Teilchen lassen sich nun im Idealfall als starkes Reduktions- bzw. Oxidationsmittel nutzen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass meist die Rekombination der beiden Ladungsträger der bevorzugte Vorgang ist. Eine Übersicht der zu betrachtenden Prozesse lieferten *C. S. Turchis* und *D. F. Ollis* im Jahre 1990 [151]. Eine Betrachtung der Reaktionkinetik der einzelnen Teilprozesse wurde im Jahre 1994 von *S. T. Martin*, *H. Herrmann* und *M. R. Hoffmann* durchgeführt [152, 153]. Eine entsprechende Übersicht zeigt Tabelle 8.1.

Bei dem Einsatz des photokatalytisch-aktiven Materials in wässrigen Lösungsmitteln ist eine Übertragung der durch die Photonen erzeugten Ladungsträger



Rutil

Raumgruppentyp :

$P4_2/mnm$ (Nr. 136)

Elementarzellenparameter :

$a = 4,594 \text{ \AA}$

$c = 2,959 \text{ \AA}$

Lageparameter :

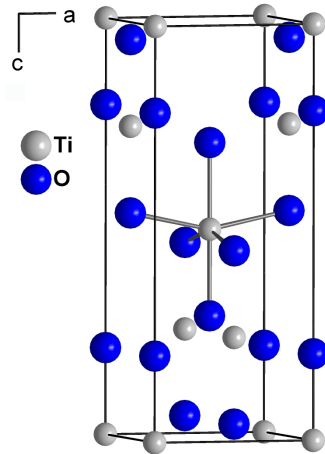
Ti 0 0 0

O 0,3048 0,3048 0

Formeleinheiten pro EZ :

$Z=2$

Abbildung 8.1: Kristallstruktur von Rutil [144].



Anatas

Raumgruppentyp :

$I4_1/amd$ (Nr. 142)

Elementarzellenparameter :

$a = 3,784 \text{ \AA}$

$c = 9,515 \text{ \AA}$

Lageparameter :

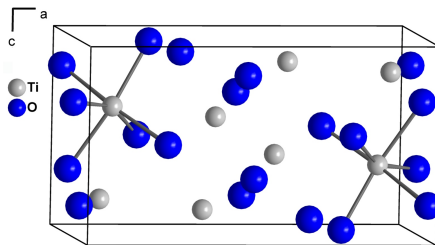
Ti 0 0 0

O 0 0 0,2081

Formeleinheiten pro EZ :

$Z=4$

Abbildung 8.2: Kristallstruktur von Anatas [145].



Brookit

Raumgruppentyp :

$Pbca$ (Nr. 61)

Elementarzellenparameter :

$a = 9,174 \text{ \AA}$

$b = 5,449 \text{ \AA}$

$c = 5,138 \text{ \AA}$

Lageparameter :

Ti 0,1289 0,0972 0,8628

O 0,0095 0,1491 0,1835

O 0,2314 0,1110 0,5366

Formeleinheiten pro EZ :

$Z=8$

Abbildung 8.3: Kristallstruktur von Brookit [146].

Tabelle 8.1: Geschwindigkeiten der Teilprozesse bei der Photokatalyse mit Titandioxid.

1. Erzeugung der Ladungsträger:		
$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow$	$e_{LB}^- + h_{VB}^+$	fs, sehr schnell
2. Abfangen (Trapping) der Ladungsträger:		
$h_{VB}^+ + >\text{Ti}^{IV}\text{OH} \longrightarrow$	$\{>\text{Ti}^{IV}\text{OH}\bullet\}^+$	10 ns, schnell
$e_{LB}^- + >\text{Ti}^{IV}\text{OH} \rightleftharpoons$	$\{>\text{Ti}^{III}\text{OH}\}$	100 ps
$e_{LB}^- + >\text{Ti}^{IV} \longrightarrow$	$>\text{Ti}^{III}$	10 ns, schnell
3. Rekombination der Ladungsträger:		
$e_{LB}^- + \{>\text{Ti}^{IV}\text{OH}\bullet\}^+ \longrightarrow$	$>\text{Ti}^{IV}\text{OH}$	100 ns, langsam
$h_{VB}^+ + \{>\text{Ti}^{III}\text{OH}\} \longrightarrow$	$>\text{Ti}^{IV}\text{OH}$	10 ns, schnell
4. Ladungstransfer über die Katalysatoroberfläche:		
$\{>\text{Ti}^{IV}\text{OH}\bullet\}^+ + \text{D} \longrightarrow$	$>\text{Ti}^{IV}\text{OH} + \text{D}^{\bullet+}$	100 ns, langsam
$\{>\text{Ti}^{III}\text{OH}\} + \text{A} \longrightarrow$	$\{>\text{Ti}^{IV}\text{OH}\} + \text{A}^{\bullet-}$	ms, sehr langsam

auf die in Lösung befindlichen Reaktanden notwendig. In den meisten Fällen geschieht dies über intermediär gebildete Hydroxylradikale $\text{OH}\bullet$, die aus Hydroxylgruppen der Katalysatoroberfläche gebildet werden [154, 155]. Ein seltener beobachteter Reaktionsweg ist der direkte Übertrag der Ladungsträger an an der Katalysatoroberfläche adsorbierte Moleküle [156].

Für die Anregung von Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband werden Photonen mit einer definierten Mindestenergie benötigt. Diese Mindestenergie entspricht der Bandlücke des als Photokatalysator eingesetzten Halbleitermaterials. Für Anatas beträgt diese Bandlücke 3,230 eV, der Wert für Rutil lautet 3,033 eV. Dies bedeutet, dass für Titandioxid-Photokatalysatoren nur Photonen mit einer Wellenlänge unterhalb von 384 nm bzw. 409 nm zur Anregung genutzt werden können. Abbildung 8.4 macht deutlich, dass dieser nutzbare Bereich im natürlichen Sonnenspektrum mit etwa 5 % nur zu einem geringen Anteil vorhanden ist. Eine Möglichkeit zur besseren Ausnutzung des natürlichen Sonnenspektrums stellt eine Verkleinerung der Bandlücke dar. Hierdurch könnte ein größerer Anteil der eintreffenden Photonen zur elektronischen Anregung genutzt werden. Da jedoch die Größe der Bandlücke ebenfalls ein Maß für die Oxidationskraft des Katalysatormaterials ist, wirkt sich eine starke Verkleinerung dieses Energieunterschiedes direkt negativ auf die katalytische Wirksamkeit aus. Für die beiden technisch relevanten Modifikationen von Titandioxid bedeutet dies, dass Rutil zwar aufgrund seiner geringeren Bandlücke einen etwas größeren Anteil des Sonnenspektrums nutzen kann, Anatas jedoch aufgrund seiner höheren

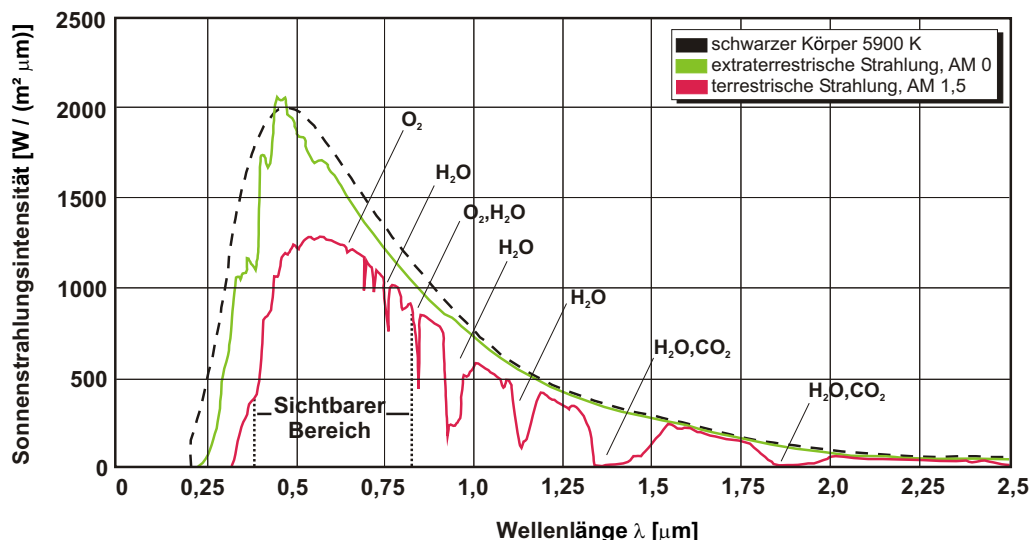


Abbildung 8.4: Intensität des natürlichen Sonnenspektrums in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die grüne Kurve zeigt die Intensität außerhalb der Erdatmosphäre (AM 0), die rote Kurve das Spektrum nach Durchdringung der 1,5-fachen Dicke der Erdatmosphäre (AM 1,5), die gestrichelte Linie zeigt das Spektrum eines schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 5900 K. [157].

Oxidationskraft für photokatalytische Anwendungen meist die bevorzugte Modifikation darstellt.

Neben Titandioxid ist auch die Verwendung anderer Halbleitermaterialien als Photokatalysatoren denkbar. Eine Übersicht der Größe der Bandlücken sowie die Lage des Valenz- und Leitungsbandes relativ zur Lage der Energieniveaus ausgewählter Redoxpaare bei pH=0 ist in Abbildung 8.5 dargestellt.

Neben dem kompletten Wechsel des Halbleitermaterials lassen sich auch durch gezielte Modifizierungen der Materialeigenschaften Lage und Größe der Bandlücke verändern. Eine Möglichkeit dieser Modifizierungen stellt die gezielte Dotierung des Katalysatormaterials dar. Im Falle des in dieser Arbeit betrachteten Titandioxids wird hierzu ein geringer Anteil von Titanionen möglichst homogen im Titandioxid-Kristallgitter gegen Fremdionen ausgetauscht, was je nach Lage der Absorptionskante der Dotierungselemente Einflüsse auf die optische

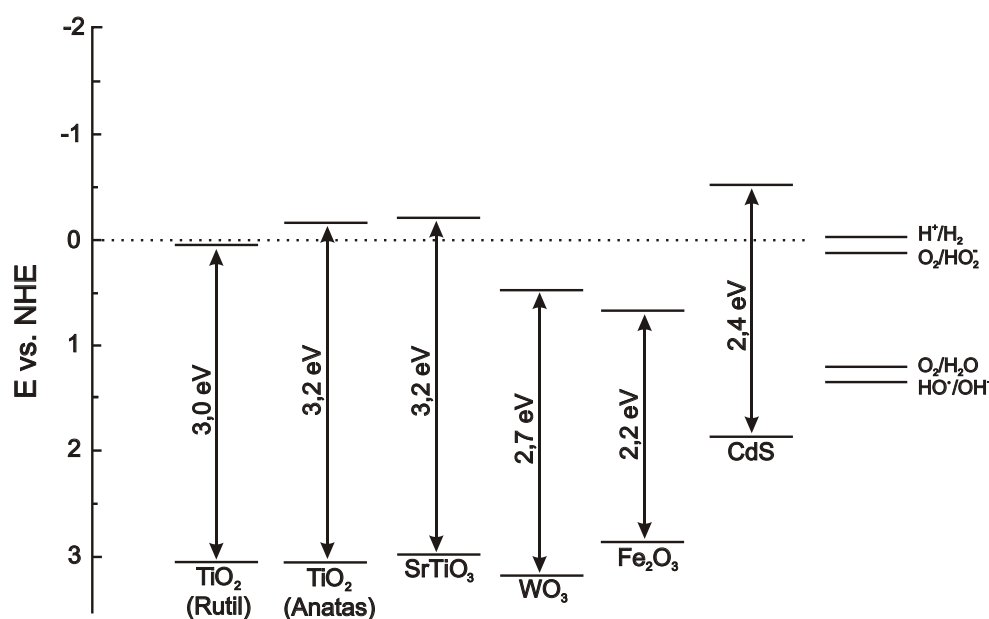


Abbildung 8.5: Lage der Valenz- und Leitungsbänder verschiedener Halbleitermaterialien im Vergleich zu den Energieniveaus ausgewählter Redoxpaare bei pH=0 [156].

Bandlücke zur Folge hat. Weiterhin dienen die eingelagerten Fremddionen zur Stabilisierung der photoinduzierten Elektronen-Loch-Paare durch Abfangen der Elektronen oder Defektelektronen.

Eine Veränderung der Partikelgröße des Halbleitermaterials kann aufgrund sogenannter *quantum-sized*-Effekte ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Größe der Bandlücke ausüben. Hierbei kommt es bei Partikelgrößen unterhalb von etwa 100 Å zu einer Aufhebung der Energieentartung von Valenz- und Leitungsband, was zu einer deutlichen Vergrößerung der Bandlücke führt. So konnte für Quecksilber(II)-selenid eine Vergrößerung der Bandlücke von 0,3 eV für 500 Å große Partikel auf einen Wert von 3,2 eV bei 30 Å großen Partikeln beobachtet werden [158]. Ähnliche Veränderungen wurden ebenfalls für andere Halbleitermaterialien, insbesondere auch für Titandioxid beschrieben [159, 160].

Neben der Beschaffenheit der Bandlücke ist die Partikelgröße und damit die Größe der aktiven Oberfläche für heterogene Reaktionen an photokatalytisch aktiven Halbleitermaterialien von entscheidender Bedeutung. Hierbei ist zwischen der aktiven, das heißt für Katalyseprozesse zur Verfügung stehenden Oberfläche und der Gesamtoberfläche zu unterscheiden. Diese Unterschiede ergeben sich

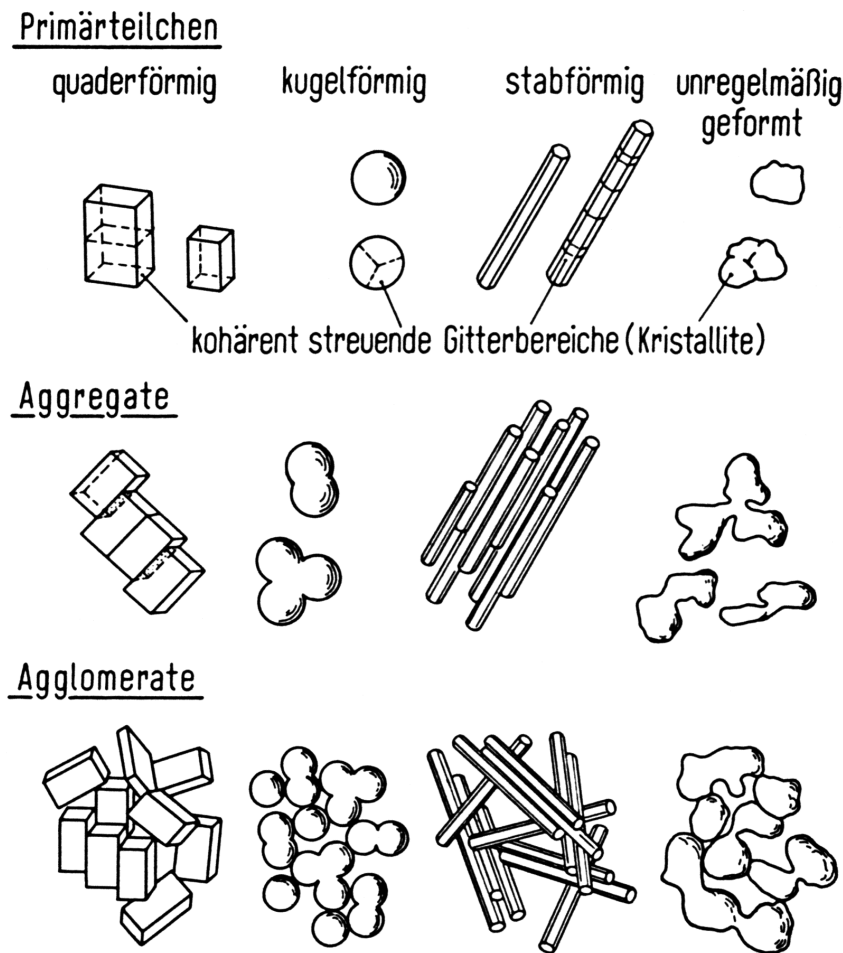


Abbildung 8.6: Verknüpfungen von Primärteilchen in Pulvern [161].

durch eine durch Sinterprozesse hervorgerufene Aggregation der Primärteilchen. Je nach Beschaffenheit und Form der Primärteilchen eines feinkristallinen Materials lassen sich die durch Verknüpfung gebildeten Sekundärpartikel in die in Abbildung 8.6 dargestellten Kategorien einteilen.

Die einzelnen Unterkategorien werden hierbei nach DIN 53206 (Teil 1) folgendermaßen definiert [161]:

Primärteilchen Durch geeignete physikalische Verfahren (z.B. mit Lichtmikroskop, Elektronenmikroskop) als Individuum erkennbares Teilchen.

Aggregat Verwachsener Verband von flächig aneinandergelagerten Primärteilchen, dessen Oberfläche kleiner ist als die Summe der Primärteilchen.

Agglomerat Nicht verwachsener Verband von z.B. an Ecken und Kanten aneinandergelagerten Primärteilchen und/oder Aggregaten, dessen Gesamtoberfläche von der Summe der Einzeloberflächen nicht wesentlich abweicht.

Flockulat In Suspensionen (z.B. in Pigment-Bindemittel-Systemen) auftretendes Agglomerat, das durch geringe Scherkräfte zerteilt werden kann.

Zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysator-materialien wurde die Oberflächengröße unter Verwendung zweier sich ergänzen-der Verfahren bestimmt. Die Bestimmung der Adsorptionsisotherme nach der BET-Methode erlaubt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der unter-suchten Substanz. Diese manchmal auch als *äußere Oberfläche* bezeichnete Kenn-größe S_{BET} gibt die für Adsorptionsprozesse und damit Ladungsübertragung zur Verfügung stehende Oberflächengröße an. Entsprechend der oben genann-ten Definitionen handelt es sich dabei um die Gesamtoberfläche der im un-tersuchten Material vorliegenden Aggregate. Zur Ermittlung der Summe der Oberflächengröße der Primärteilchen wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie eingesetzt. Hierbei lassen sich aufgrund der Verbreiterung der beobachteten Re-flexe Rückschlüsse auf die Größe der *inneren Oberfläche* S_{PD} ziehen, die die Summe der Primärteilchenoberflächen darstellt. Das Verhältnis der aus BET-Messungen und Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten Oberflächen stellt dementsprechend eine Maßzahl für den Aggregationsgrad der Probe dar.

Eines der wichtigsten Einstufungsmerkmale für ein photokatalytisch aktives Material wie das in dieser Arbeit untersuchte Titandioxid ist die Abbauleistung im Vergleich zur einfallenden Strahlung. Entsprechende Aussagen lassen sich recht zuverlässig aus Modellversuchen gewinnen bei denen der Abbau einer bestimm-ten Modellschubstanz oder Schubstanzklasse relativ zur eingestrahnten Lichtinten-sität und -menge detektiert wird. Zur Quantifizierung der so gewonnenen Daten finden sich in der Literatur diverse Kenngrößen, die jedoch aufgrund uneinheitli-cher Messmethoden den direkten Vergleich der Katalysatoren untereinander oft nicht zulassen. Als mögliche Größen sind hier beispielsweise die Photoneneffizi-enz ζ [162], die auch oft Quanteneffizienz η genannte Quantenausbeute Φ [163] oder die formale Quanteneffizienz FQE [164] genannt.

$$\zeta = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{Intensität monochromatischer Strahlung}} \quad (8.1)$$

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{reagierte Stoffmenge Substrat}}{\text{Stoffmenge absorbierter Photonen}} \quad (8.2)$$

$$FQE = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{einfallende Strahlungsintensität}} \quad (8.3)$$

Da sich die Messung der photokatalytischen Aktivitäten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Katalysatormaterialien aufgrund unzureichender Messzei-

ten und personeller Probleme als schwierig herausstellte, werden die untersuchten Materialien lediglich relativ zueinander eingestuft. Dies erscheint weiterhin sinnvoll, da noch keine einheitliche Kenngröße der photochemischen Abbauleistung existiert.

8.3 Anwendungen

In der jüngeren Vergangenheit werden Materialien auf Titandioxidbasis in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt, die neben der Pigmentierung und der Photokatalyse auch den Bereich der Photovoltaik umfassen. So entwickelten *B. O'Regan* und *M. Grätzel* in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts eine auf Titandioxid basierende Solarzelle. Hierbei werden auf einer Titandioxidoberfläche aufgebrachte Farbstoffmoleküle durch Sonnenlicht angeregt und transferieren Elektronen in das Leitungsband des Halbleitermaterials. Diese Elektronen werden über leitende Kontakte aus der Zelle entnommen. Zur Regeneration des Farbstoffs findet ein Elektronentransfer von einer in der überstehenden Lösung befindlichen redox-aktiven Spezies, meist Iodmoleküle, statt, die wiederum an der Gegenelektrode reduziert und damit regeneriert wird [158, 165]. Die Optimierung dieser neuartigen Solarzelle dauert noch an [166].

Im Bereich der Photokatalyse werden für Titandioxid ebenfalls vielfältige Anwendungsgebiete beschrieben. Diese umfassen neben der wohl wichtigsten Verwendung von Titandioxid in der solarchemischen Abwasserreinigung auch die Reinigung von Luft [167, 168]. Im Themenbereich der Katalyse chemischer Reaktionen finden sich zum Teil widersprüchliche Berichte über die photochemische Spaltung von Wasser zur Wasserstoffdarstellung [169–171] oder die Synthese von Ammoniak aus Luft und Wasserdampf [172, 173]. Weiterhin werden Titandioxid-Photokatalysatoren zur Desinfektion [174] oder in medizinischen Studien zur Bekämpfung von Tumorzellen genutzt [175, 176]. In der jüngsten Vergangenheit werden vor allem in Japan auch immer mehr katalytisch aktive Oberflächenbeschichtungen auf Titandioxidbasis untersucht, die die Fertigung selbstreinigender Oberflächen auf Kacheln oder Fensterscheiben ermöglichen sollen [177].

In den vergangenen Jahren wurden vielfältige Untersuchungen zum Abbau diverser Substanzklassen unter Verwendung von Titandioxid-Photokatalysatoren durchgeführt. Neben klassischen Modellsubstanzen wie beispielsweise Oxalsäure [178, 179] wurde vielfach der photokatalytische Abbau verschiedener Halogenkohlenwasserstoffe charakterisiert [180, 181]. Speziellere Untersuchungen existieren beispielsweise zu Trichlorethylen [182], Chloroform [183] und Dibromethan [184] aber auch zu Halogenaromaten wie 4-Chlorphenol [185] und Pentachlorphenol [186]. Weitere in Abbauprobungen behandelte Substanzklassen umfassen verschiedene Kohlenwasserstoffe oder Alkohole wie Cyclohexan [187] oder Phenol

[188, 189], aber auch Carbonsäuren, wie beispielsweise die Apfelsäure [190]. Der Abbau einfacher stickstoffhaltiger Verbindungen wie Ammoniak und einfacher Amine wurde in den vergangenen Jahren im Rahmen verschiedener Projekte der *Arbeitsgemeinschaft Solar* des Landes Nordrhein-Westfalen an der Universität Dortmund untersucht [191–197].

Der Einsatz von Titandioxid zur Detoxifizierung von Abwässern konzentriert sich in letzter Zeit immer mehr auf den Abbau solcher Verbindungen, die die üblichen biologischen Klärstufen unverändert passieren oder sogar schädigen können. Hierbei sind vor allem die Substanzklassen der Pflanzenschutzmittel [198–203], aber auch die der Farbstoffe zu nennen [204, 205]. Weitere Untersuchungen zu Problemschadstoffen in Abwässern umfassen die Substanzklassen der Nitroverbindungen [206–208], der Polymere [209], der Hormone [210], der Detergenzien und Tenside [211, 212] sowie diverser Organoschwefelverbindungen [213–216].

Neben der Grundlagenforschung unter Verwendung von Modellsubstanzen existieren erste Arbeiten zur photokatalytischen Detoxifizierung realer Abwässer unter Anwendung von Titandioxid-Photokatalysatoren. Neben der photokatalysierten Reinigung biologisch vorbehandelter Abwässer aus der Automobilindustrie [217], wurden weiterhin Abwässer aus der Farbstoff- und Detergenzien-Herstellung nach biologischer Vorklärung verarbeitet [218]. Weitere Arbeiten behandeln die Übertragung der Laborexperimente auf unterschiedliche Reaktortypen [219] sowie die Einflüsse von Titandioxid-Teilchengröße und Reaktordurchmesser auf die Abbauleistung [220]. Der weitgehende Einsatz von Titandioxidpulvern macht eine Abtrennung des Katalysatormaterials von der flüssigen Phase nach Ablauf der Reaktion notwendig. Zu diesem Themengebiet existieren ebenfalls bereits mehrere Arbeiten die beispielsweise die Abtrennung des Katalysatormaterials mittels Mikrofiltration oder Sedimentation beschreiben [221, 222].

Im Rahmen der an der Universität Dortmund in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten konnte der erfolgreiche Aufbau und Einsatz einer kombinierten biologisch-photokatalytischen Anlage zur Abwasserreinigung realisiert werden [223]. Die biologische Klärstufe dieser Anlage bestand hierbei aus einem vertikalen Pflanzenfilter mit nachgeschaltetem Denitrifikationsteich. Angeschlossen an die biologische Klärstufe kam eine photochemische Stufe in Form eines CPC-Reaktors zu Einsatz, in dem die im Abwasser noch enthaltenen Restschadstoffe unter Anwendung von TiO_2 und UV-Bestrahlung mineralisiert werden konnten. Die Anlage wurde über einen Zeitraum von etwa 16 Monaten mit verdünnter Gülle als Modellabwasser stabil betrieben und bilanziert. Parallel zu den beschriebenen Scale-Up-Versuchen wurden verschiedene Katalysatormaterialien synthetisiert und im Labormaßstab charakterisiert [224]. Neben der Ermittlung materialspezifischer Kenngrößen, wie spezifische Oberfläche, optische Bandlücke oder Phasenanteil wurden die synthetisierten Katalysatormaterialien zusätzlich hinsichtlich ihrer photokatalytischen Abbauleistung untersucht. Die Untersuchungen erfolgten hierbei in einem Modellreaktor im Labormaßstab mit

Lösungen organischer Aminverbindungen als Modellabwasser.

Abschließende Analysen der genannten Projekte haben gezeigt, dass eine photokatalytische Klärstufe für landwirtschaftliche Abwässer nach biologischer Vorbehandlung zwar funktionsfähig, jedoch wahrscheinlich nicht rentabel ist. In zukünftigen Projekten sollte deshalb verstärktes Augenmerk auf Spezialabwässer wie beispielsweise Deponiesickerwässer oder Krankenhausabwässer gelegt werden, in denen verstärkt für biologische Klärstufen nicht-abbaubare Substanzen auftreten.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Katalysatormaterialien zum Einsatz in der photokatalytischen Abwasserdetoxifizierung. Die Modifizierung der Titandioxid-Katalysatoren sollte hierbei durch verschiedenartige Dotierungskombinationen sowie durch Variation der Syntheserouten erreicht werden. Die dargestellten Katalysatormaterialien wurden hinsichtlich Oberflächengröße, Phasenanteil, optischer Bandlücke und verschiedener anderer Kenngrößen charakterisiert. Weiterhin wurden für ausgewählte Katalysatoren Abbauleistungen bei der photochemischen Zersetzung diverser Sulfonamide bestimmt. Aufgrund personeller Schwierigkeiten konnten die Abbauexperimente leider nicht auf alle synthetisierten Katalysatormaterialien ausgeweitet werden.

9 Grundlagen

9.1 Apparative Grundlagen

9.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Wie schon bei den Untersuchungen im Themengebiet der Münzmetall(I)-Quecksilber(II)-sulfidhalogenide stellt die Röntgenpulverdiffraktometrie auch bei der Charakterisierung von dotierten und undotierten Titandioxidkatalysatoren eine der Standardmethoden dar. Neben einer schnellen Überprüfung auf röntgenographische Phasenreinheit einer Probe ermöglicht diese Methode die Ermittlung verschiedener charakteristischer Messgrößen der untersuchten Materialien.

Eine Verfeinerung der gemessenen Reflexe erlaubt beispielsweise eine Aussage über die Phasenzusammensetzung der untersuchten Probensubstanz. Diese Untersuchungen ermöglichen im Bereich der Titandioxidkatalysatoren die Berechnung der Phasenanteile der beiden wichtigsten Modifikationen Anatas und Rutil. Weiterhin liefert eine *Rietveld*-Verfeinerung der Röntgenpulverdaten eine Aussage über die Elementarzellenparameter, was wiederum Rückschlüsse auf den eventuellen Einbau einer Dotierungssubstanz in das Kristallgitter zulässt. Die Verfeinerung der Röntgenpulverdaten sowie die Ermittlung der Phasenzusammensetzung und der Elementarzellenparameter erfolgte hierbei unter Verwendung des Programm *GSAS* [97].

Neben den genannten Kenndaten lassen sich aus den röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen weiterhin Aussagen über die Größe kohärent streuender Bereiche machen. Dies erlaubt die Bestimmung der Kristallinität einer Probe anhand der Verbreiterung ausgewählter Reflexe und somit eine Abschätzung der Gesamtoberfläche S_{PD} einer Probensubstanz. Diese Größe gibt dabei die Oberfläche aller Kristallite bei vollständiger Separierung an. Bei der Berechnung wird dabei von der Annahme ausgegangen, dass alle Teilchen gleich groß sind und eine kugelförmige Gestalt mit einem Durchmesser der mittleren Kristallitgröße besitzen. Eine Abweichung von der Kugelform führt hierbei zu einer Vergrößerung der ermittelten Oberfläche. Größere Abweichungen von der idealen Kugelform sollten jedoch aufgrund der großen freien Oberflächenenergie kaum vorliegen. Diese Annahme wird durch durchgeführte rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen unterstützt.

Die Bestimmung der Reflexbreiten erfolgt durch Auswertung der jeweils inten-

sitätsstärksten Reflexe von Anatas (101) und Rutil (110) unter Verwendung des Programms *PeakFit* [225] mit der Anpassungsfunktion *Voigt*. Die Verbreiterung der Reflexe setzt sich hierbei aus einem proben- und einem gerätespezifischen Teil zusammen, so dass eine Korrektur der ermittelten Halbwertsbreiten H nach der Funktion von *B. E. Warren* nötig ist. Diese wird mittels der gemessenen Halbwertsbreite des Silicium (111)-Reflexes von $0,131^\circ 2\theta$ mit der folgenden Gleichung vorgenommen [226]:

$$H_{Reflex}^2 = H_{Probe}^2 + H_{Gerät}^2 \quad (9.1)$$

Diese Korrekturfunktion ist streng nur für die Überlagerung von Gauß-Funktionen gültig. Eine einfach anwendbare Korrekturfunktion für die hier angepassten Voigt- und Pseudovoigt-Funktionen existiert nicht. Jedoch sollte aufgrund der geringen Kristallitgröße und der daraus resultierenden hohen Halbwertsbreite der untersuchten Reflexe der durch das Gerät bedingte Anteil an der Halbwertsbreite sehr gering sein, so dass eine Verwendung der genannten Korrekturfunktion zulässig erscheint. Aus der so korrigierten Halbwertsbreite lässt sich mit Hilfe der *Scherrer*-Gleichung die Kristallitgröße L berechnen [226]. Es gilt:

$$L = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (9.2)$$

Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, $B(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß und θ den Beugungswinkel. Obwohl die *Scherrer*-Gleichung streng nur für den Röntgenkleinwinkelbereich gültig ist, zeigen vielfältige Beispiele aus der Literatur, dass eine Übertragung der Beziehung auf höhere Beugungswinkel problemlos gelingt [20, 226]. Die Berechnung der Kristallitgröße für Anatas und Rutil unter Verwendung anderer als der oben genannten Reflexe liefert weitgehend identische Werte, so dass die Annahme runder Kristallite als gerechtfertigt erscheint.

Der Vergleich der aus der mittleren Kristallitgröße berechneten Oberfläche S_{PD} mit der aus Messungen der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ermittelten Oberflächengröße S_{BET} ermöglicht eine Aussage über den Verknüpfungsgrad der Primärteilchen untereinander.

Zur praktischen Durchführung der Röntgenpulveruntersuchungen sei hier auf Abschnitt 2.1.1 auf Seite 13 verwiesen. Als Winkelbereich für die Messungen wurde $15^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ gewählt, die Schrittweite betrug $0,01^\circ$ bei einer Messzeit von 10 s pro Schritt.

9.1.2 Messungen der spezifischen Oberflächengröße

Die Messung der spezifischen Oberfläche einer Substanz nach der BET-Methode basiert auf der Physisorption eines Gases auf einer Substanzoberfläche. Die Me-

thode wurde im Jahre 1938 von *S. Brunauer*, *P. H. Emmet* und *E. Teller* entwickelt [227] und geht von der Tatsache aus, dass bis zu einem Druck p , der bei rund einem Viertel des Dampfdrucks p_0 bei der entsprechenden Messtemperatur liegt, lediglich eine monomolekulare Schicht auf der Feststoffoberfläche adsorbiert wird. Bei bekanntem Platzbedarf eines adsorbierten Gasteilchens lässt sich somit über das zur Adsorption verbrauchte Gasvolumen die Größe der Fläche bestimmen, an der adsorbiert wird. Als Messgas findet hierbei in der Regel Stickstoff Verwendung, der nahezu keinerlei Chemisorption aufweist.

Für die Messung werden etwa 0,3-0,5 g der zu untersuchenden Probe in einem evakuierbaren Glasröhrchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man dosiert nun schrittweise das Messgas zu und bestimmt die Werte für das bei bestimmten Drücken p_i adsorbierte Stickstoff-Volumen. Als Referenz wird zeitgleich eine leeres Probengefäß temperiert und befüllt, was eine genaue Ermittlung des durch die Probe adsorbierten Gasvolumens erlaubt.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt aus fünf Messpunkten p_i in einem Druckbereich von $0,05 \leq \frac{p_i}{p_0} \leq 0,25$. Aus der Steigung M und dem Ordinatenabschnitt Y der Auftragung der fünf gemessenen Druck-Volumen-Wertepaare erfolgt bei bekanntem Platzbedarf eines N_2 -Moleküls ($A_{N_2}=0,162 \text{ nm}^2$) die Berechnung der spezifischen Oberfläche S_{BET} nach folgender Gleichung.

$$S_{BET} = \frac{A_{N_2} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{(22414 \text{ cm}^3 \cdot p_0)(10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2})(M + Y)} \quad (9.3)$$

Die Volumendifferenz zwischen der Proben- und Referenzküvette lässt sich durch das Befüllen beider Küvetten mit Helium bestimmen oder bei Proben mit bekannter Dichte aus der eingewogenen Probenmasse berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde meist die Methode über die Berechnung aus der Proben-dichte angewandt, lediglich bei kleinen spezifischen Oberflächen unterhalb von $10 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ wurden Messungen mit Helium durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels eines *Gemini 2370 Surface Area Analyzers (Micromeritics)*. Die Proben wurden zur Entfernung eventuell adsorbierter Oberflächenkontaminationen wie beispielsweise Wasser vor der Messung mit der Probenvorbereitungsstation *FlowPrep 060 (Micromeritics)* zwei Stunden bei 200 °C im Stickstoffstrom ausgeheizt.

9.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als ergänzende Methode zur Untersuchung der Katalysatormaterialien hinsichtlich Teilchenform und Teilchengrößenverteilung hat sich die Rasterelektronenmikroskopie bewährt. Die Probe wird hierbei mit einem leitenden Spezialklebeband auf einem Aluminium-Probeträger befestigt. Elektrisch nicht-leitende Proben werden vor dem Einbringen in die Probenkammer mit einer dünnen Goldschicht

besputtert, um die Oberfläche elektrisch leitfähig zu machen und so lokale Aufladungen zu vermeiden, die zu einer drastischen Beeinträchtigung der Bildqualität führen würden. Die so vorbehandelte Probe wird in die evakuierte Probenkammer eingebracht und mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. Die Menge der wieder abgestrahlten Sekundärelektronen wird detektiert und gibt Auskunft über das Oberflächenprofil der Probe. Weitere Einzelheiten zur Theorie und zur praktischen Durchführung der Rasterelektronenmikroskopie finden sich in [228, 229].

Die für die Titandioxidmaterialien durchgeführten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden, wie schon die EDX-Analysen im ersten Teil dieser Arbeit, mit einem *Stereoscan 360* Mikroskop (*Cambridge Instruments*) durchgeführt.

9.1.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) ermöglicht anders als die Rasterelektronenmikroskopie eine hochauflösende Untersuchung auch nicht-leitender Probenoberflächen. Zur Untersuchung der Oberfläche wird diese bei der AFM mit einer feinen Spitze aus Silicium abgerastert. Diese Spitze ist dabei an einer elastischen Federzunge befestigt, deren Auslenkung wiederum unter Verwendung eines Laserstrahl detektiert werden kann. Je nach Messverfahren lässt sich sowohl direkt die Auslenkung der Feder als auch wie bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Tapping-Modus die Änderung der Schwingfrequenz der Feder durch Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche detektieren. Die Feder mit der daran befestigten Messspitze wird zu diesem Zweck mit ihrer Resonanzfrequenz angeregt und in einem geringen Abstand über die Probenoberfläche geführt. Durch die zwischen Spitze und Oberfläche wirkenden van-der-Waals-Kräfte wird die Schwingfrequenz der Feder verändert, was einen Rückschluss auf den Abstand der Spitze zur Oberfläche und damit auf das Oberflächenprofil zulässt. Der Vorteil des Tapping-Modus liegt dabei in einer geringeren mechanischen Belastung der Messspitzen, da ein Verhaken der Spitze mit der Oberfläche und anschließendes Abbrechen oder Verschmutzen weitgehend verhindert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit kam die Rasterkraftmikroskopie ausschließlich bei Untersuchungen zur Immobilisierung der Katalysatormaterialien zum Einsatz. Hierzu wurden die Probensubstanzen durch Dip-Coating auf einem Glas- oder Quarzglas-Träger abgeschieden, eingebrannt und anschließend rasterkraftmikroskopisch untersucht. Die beschriebenen Messungen wurden mit einem *Multimode Scanning Probe Microscope* (*Digital Instruments*) durchgeführt.

9.1.5 UV/VIS-Spektroskopie

Eine wichtige Charakterisierungsgröße für Photokatalysatormaterialien ist die Größe der optischen Bandlücke, die einen direkten Rückschluss auf den maximal nutzbaren Anteil des Sonnenspektrums zulässt. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird der Wendepunkt der Kurve der diffusen Reflexion gemessen, aus dem sich wiederum die Bandlücke E_G über die folgende Gleichung bestimmen lässt.

$$E_G = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda_R} \quad (9.4)$$

Hierbei bezeichnet λ_R die Wellenlänge, die für den Wendepunkt der Messkurve der diffusen Reflexion bestimmt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit erscheint es jedoch sinnvoller, die ermittelten Wellenlängen direkt, also ohne die Berechnung der optischen Bandlücke zu vergleichen, da hierdurch ein direkterer Vergleich der Katalysatormaterialien hinsichtlich der optimalen Ausnutzung des Sonnenspektrums möglich ist.

Die Größe der optischen Bandlücke von Titandioxidmaterialien wird in den meisten Fällen durch die Phasenzusammensetzung, also das Anatas-Rutil-Verhältnis bestimmt. Der Grund dafür ist der Unterschied der optischen Bandlücken der beiden Modifikationen. Rutil absorbiert Photonen mit einer Wellenlänge unter 409 nm, während Anatas bei Wellenlängen unterhalb von 384 nm absorbiert. Diese Eigenschaft führt zu einer sehr leichten Gelbfärbung von Rutil.

Neben dem Phasenverhältnis haben natürlich auch Dotierungen des Titandioxidmaterials einen Einfluss auf die Größe der optischen Bandlücke. Weiterhin ist zu beachten, dass bei Kristallitgrößen unterhalb von etwa 10 nm die Energieentartung der Bänder aufgehoben wird und die Kristallite quantenmechanisches Verhalten zeigen. Dies führt dazu, dass die Größe der Bandlücke drastisch erhöht wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 500 nm mit einem UV/VIS-Spektrometer *Lambda 15* (Perkin-Elmer) mit eingebauter *Ulbricht*'scher Kugel. Die Steuerung des Gerätes sowie die Aufzeichnung der Messwerte erfolgte mittels des Programmpaketes *PECSS* [230]. Die Proben wurden vor der Messung mit Bariumsulfat verrieben und in eine Hälfte der Probenküvette gefüllt. Als Referenzsubstanz diente reines Bariumsulfat.

9.2 Präparative Grundlagen

Zur Synthese katalytisch aktiver Materialien existieren diverse grundlagenorientierte Untersuchungen, die Darstellungsmethoden aus gasförmigen, flüssigen oder festen Phasen behandeln. Da ein wesentlicher Teilbereich dieser Arbeit

die Variationen der Synthesemethode umfasst, sollen die entscheidenden Aspekte der Präparation in den entsprechenden Unterabschnitten direkt angesprochen werden. Für eine allgemeine Übersicht zu Synthesemethoden für Katalysatormaterialien sei deshalb an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen [231, 232].

10 Charakterisierung dotierter Katalysatormaterialien

10.1 Allgemeines

Unter dem Begriff *Dotierung* versteht man den Einbau von Fremdatomen in einen Halbleiter zwecks Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Materials [233]. Je nach Art des Dotierungselementes unterscheidet man zwischen zwei Hauptdotierungsvarianten. Unter einer n-Dotierung versteht man allgemein einen zu einem Elektronenüberschuss führenden Elementeinbau, während eine p-Dotierung einen Überschuss an positiven Ladungen zur Folge hat.

Für dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren finden sich in der Literatur Untersuchungen zu sowohl p- als auch n-dotierten Materialien. Hierbei bieten sich Dotierungselemente an, deren Oxide stabil und nicht flüchtig sind. Weiterhin ist für den Einsatz zur Photokatalyse in flüssigen Phasen auf eine geringe Löslichkeit der Dotierungselementoxide zu achten, um Auswaschungen zu vermeiden. Während sich die meisten Arbeiten mit dem Einfluss der Dotierung auf verschiedene Materialeigenschaften beschäftigen, ist die Struktur und Verteilung der Dotierungselemente im Titandioxid bisher kaum untersucht. Je nach Menge und Herstellungsverfahren können die Ionen der verwendeten Dotierungssubstanz innerhalb der Titandioxidmatrix in Form einer festen Lösung vorliegen. Diese homogene Verteilung innerhalb des Kristallverbandes ist von der Löslichkeit des entsprechenden Metalloxides in Titandioxid abhängig, die jedoch für die meisten Substanzen noch unbekannt ist. Weiterhin liegt die tatsächlich in die TiO_2 -Matrix eingebaute Stoffmenge bei den meisten Synthesemethoden unterhalb der maximal möglichen Dotierungskonzentration. Neben dieser relativ homogenen Verteilung besteht die Möglichkeit der lokalen Bildung binärer oder ternärer Metalloxide, die sowohl im Inneren des Katalysatormaterials als auch an der Partikeloberfläche auftreten können. Die Bildung solcher örtlichen Konzentrationsmaxima wird durch eine geringe Löslichkeit bzw. durch eine zu hohe Dotierungssubstanzmenge verstärkt. Lokale Oberflächenbedeckungen der TiO_2 -Partikel mit Übergangsmetalloxiden werden in der Literatur meist unter dem Begriff *surface spreading* behandelt [234]. Die Beeinflussung der Materialeigenschaften durch die Bildung von Mischphasen oder ternären Oxiden sowie die Eigenschaften der reinen ternären Oxide wurde in der Vergangenheit vor allem

für die Substanzklassen der Erdalkalimetalltitanate untersucht [235–238].

Die Gründe für eine Dotierung von Titandioxid-Photokatalysatoren sind vielfältig. Einer der wichtigsten Gesichtspunkte hierbei ist die Stabilisierung der durch die Photonen induzierten Elektronen-Loch-Paare durch sogenanntes *trapping* und eine damit verbundene Verlangsamung der Rekombination. Die Herabsetzung der Geschwindigkeit dieser Konkurrenzreaktion bewirkt so eine erhöhte Quantenausbeute der Katalysatoren. Es ist jedoch zu bemerken, dass eine ungeeignete Dotierung innerhalb der Bandlücke des Halbleitermaterials weitere Energieniveaus erzeugen kann, die als Rekombinationszentren für die Elektronen-Loch-Paare dienen können und so die katalytische Aktivität des Materials deutlich verringern können. Diese Beobachtungen wurden vor Allem bei Molybdän- und Vanadium-dotiertem Titandioxid beschrieben [239].

Eine weitere mögliche Auswirkung von Dotierungselementen auf das Halbleitermaterial liegt in der Verschiebung der Absorptionskante und einer damit verbundenen erhöhten Nutzung des natürlichen Sonnenspektrums. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine solche Verschiebung andererseits eine Verminderung der Oxidationskraft des Katalysators zur Folge haben kann.

Durch den Einbau von Fremdionen in die Titandioxidmatrix lassen sich weiterhin Spannungen oder Versetzungen im Kristallverband erzeugen, die im Verlauf von Oberflächenreaktionen als bevorzugte Adsorptionsstellen fungieren können. Ähnliche Reaktionen können durch das oben beschriebene *surface spreading* hervorgerufen werden.

Neben den bisher genannten Einflüssen einer Dotierung auf das Halbleitermaterial lassen sich ferner Veränderungen der Phasenzusammensetzung, der mittleren Kristallitgröße oder der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren feststellen. Bisher ist jedoch keine Vorhersage und somit gezielte Beeinflussung dieser Materialeigenschaften möglich. Weiterhin existieren systematische Untersuchungen bislang nur für Vanadium-dotierte Photokatalysatoren [240, 241]. Einzelne Untersuchungen finden sich weiterhin für die Dotierungselemente Eisen [241–246], Wolfram [247, 248], Bismut [249], Chrom [241, 250], Calcium [248, 251] sowie diverse Übergangsmetalle [252–254], Edelmetalle [255] und Lanthanoide [256–258].

Im Rahmen seiner Dissertation gelang es *K. Vogelsang* den Einfluss verschiedener Dotierungselemente und -konzentrationen auf die physikalischen Eigenschaften der Titandioxidmaterialien zu beschreiben [224]. Neben der Auswirkung einer Dotierung auf die spezifische Oberfläche, die Kristallitgröße, das Phasenverhältnis, die Oberflächenazidität und die Bandlücke wurde die photokatalytische Aktivität der Katalysatormaterialien anhand von Abbauexperimenten an Modellsubstanzen in Zusammenarbeit mit *T. Ebbinghaus* untersucht [223]. Im Verlauf der genannten Arbeiten wurden sowohl n-dotierte Katalysatoren mit Aluminium, Gallium, Indium und Eisen als auch p-dotierte Materialien mit Vanadium und Niob dargestellt und untersucht. Zusammenfassend konnte keine

einheitliche Korrelation zwischen Dotierungselement und den untersuchten Materialeigenschaften ermittelt werden, jedoch ergaben die Untersuchungen insgesamt einen positiven Einfluss der Dotierung auf die katalytische Aktivität. Die deutlichste Steigerung der formalen Quanteneffizienz FQE und damit der photokatalytischen Reaktivität konnte für die Dotierungselemente Aluminium und Indium ermittelt werden. Die größten spezifischen Oberflächen sowie eine bevorzugte Bildung der Anatas-Modifikation wurden für Aluminium- und Zirkonium-dotierte Titandioxide beobachtet, während die Ausnutzung des natürlichen Sonnenspektrums für Zirkonium-dotierte oder reine Titandioxidmaterialien am Besten gewährleistet war.

Während im Rahmen der bisher durchgeführten Untersuchungen immer monodotierte Katalysatormaterialien synthetisiert und charakterisiert wurden, sollte bei den hier beschriebenen Experimenten darüberhinaus der Einfluss einer Bidotierung auf die Materialeigenschaften ermittelt werden. Hierbei kamen Katalysatoren mit einer gleichzeitigen p- und n-Dotierung zum Einsatz, um eine simultane Stabilisierung des im Halbleitermaterial gebildeten Elektrons und Defektelektrons zu erreichen. Um eine gute Vergleichbarkeit mit den von *K. Vogelsang* beschriebenen Katalysatoren zu gewährleisten, wurden die bidotierten Katalysatoren mit der gleichen Präparationsmethode synthetisiert.

10.2 Synthesemethode

Die Synthese der bidotierten Titandioxidkatalysatoren erfolgt über den Reaktionsweg der Ko-Fällung, bei der sowohl die Titandioxidkomponente als auch das Dotierungselement in gelöster Form miteinander vermischt werden und anschließend durch die Entfernung des Lösungsmittel simultan ausgefällt und dann getempert werden. Gegenüber einer Festkörperreaktion bietet dieses Verfahren den Vorteil einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit und geringerer thermischer Belastung des Katalysatormaterials, die wiederum durch Sintervorgänge zu einer geringeren spezifischen Oberfläche führen würde. Weiterhin würde bei Festkörperreaktionen durch die für die Diffusionsvorgänge benötigten hohen Temperaturen die Bildung der Rutil-Modifikation bevorzugt, während bei den relativ niedrigen thermischen Belastungen des gewählten Reaktionsweges die Anatas-Modifikation gebildet werden kann.

Die Synthese der Katalysatormaterialien erfolgt in Anlehnung an die von *K. Kato et al.* angegebene Darstellungsvorschrift [259]. Zur Präparation der bidotierten Titandioxidkatalysatoren werden 14,2 g (0,05 mol) Titan(IV)-tetraisopropanolat (98%, Chempur), 5,3 g (0,05 mol) Diethanolamin (p.a., Chempur) und die beiden zur Dotierung verwendeten Substanzen in 100 ml absolutiertem Ethanol gelöst. Da es sich bei den Dotierungssubstanzen meist um an der Luft nicht hydrolysebeständige Halogenide handelt, erfolgt die Handhabung und das

Abwiegen im argongefüllten Handschuhkasten. Nachdem alle Substanzen gelöst sind, werden 0,9 ml (0,05 mol) destilliertes Wasser unter ständigem Rühren langsam in kleinen Tropfen zugegeben, so dass eine klare Lösung erhalten wird. Das Lösungsmittel wird daraufhin bei etwa 60°C im Rotationsverdampfer abdestilliert und der entstandene Feststoff in einen Porzellantiegel überführt.

Das so erhaltene Rohprodukt wird an der Luft bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C in den Titandioxid-Katalysator umgewandelt. Hierbei erfolgt der Tempervorgang nach einem zweistündigen Aufheizen des Ofens auf die gewünschte Temperatur in einem Zeitraum von 15 Stunden. Nach Ablauf dieses Zeitraums wird der Ofen innerhalb von mindestens zwei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

10.3 Verwendete Dotierungselemente

Als Dotierungselemente kamen in den hier beschriebenen Versuchsreihen Niob, Aluminium und Eisen zum Einsatz.

Die Verwendung von Niob als Dotierungselement wurde in vereinzelten Untersuchungen meist zusammen mit Vanadium-dotierten Titandioxidmaterialien beschrieben. Neben dem Auftreten des oben bereits beschriebenen *surface spreading* existieren über die katalytische Aktivität Nb-dotierter Photokatalysatoren widersprüchliche Angaben [260, 261]. So konnte bei der photokatalytischen H₂-Bildung ein positiver Effekt auf die katalytische Aktivität beobachtet werden, während die Zersetzung von CCl₄ geringfügig vermindert wurde.

Die Löslichkeit von Nb⁵⁺-Ionen in Titandioxid ist bisher kaum beschrieben. Aufgrund des Ionenradius von 0,64 Å ist jedoch eine geringfügig höhere Löslichkeit als beispielsweise für Aluminium (0,5% bis 2,0%) zu erwarten.

Aluminium als Dotierungselement für Titandioxid-Photokatalysatoren ist bisher in der Literatur nur sehr wenig untersucht. Neben den von K. Vogelsang im Rahmen seiner Dissertation beschriebenen Experimenten [224] beschäftigen sich die meisten Arbeiten mit Gemengen aus TiO₂ und Al₂O₃ mit sehr hohen Anteilen von Al₂O₃ oberhalb von 10 Gew.-%, so dass der Begriff Dotierung für diese Materialien nicht mehr zutreffend ist [262].

Als Dotierungselement besitzt Aluminium einige vorteilhafte Eigenschaften. Neben seiner Ungiftigkeit und guten Verfügbarkeit ist das im Katalysatormaterial vorliegende Al₂O₃ in Wasser sowie bei den in gängigen Abwässern vorherrschenden Bedingungen nahezu unlöslich. Weiterhin zeichnet sich das Element durch eine sehr hohe Redox-Stabilität aus, so dass es im Rahmen der TiO₂-Photokatalyse kaum zu reduzieren ist. Im Rahmen seiner Dissertation konnte K. Vogelsang weiterhin neben einer erhöhten formalen Quanteneffizienz für Aluminium-dotierte Katalysatoren positive Einflüsse auf Anatas-Anteil und aktive Katalysatoroberflächen beschreiben.

Zur Löslichkeit von Al^{3+} in Titandioxid ist bisher wenig bekannt. Die beschriebenen Daten beziehen sich meist auf relativ hohe Temperaturen oberhalb von 1000 °C und geben nur geringe Löslichkeiten von etwa 0,5% bis 2% an [263]. Eine mögliche Erklärung für die relativ geringe Löslichkeit ist hierbei der deutlich geringere Ionenradius der Al^{3+} -Ions, der bei oktaedrischer Koordination lediglich 0,535 Å beträgt. Der effektive Ionenradius für ein oktaedrisch koordiniertes Ti^{4+} -Ion beträgt 0,605 Å [264].

Zur Dotierung verschiedener Titandioxidmaterialien mit Eisen-Ionen existieren inzwischen eine Vielzahl von Untersuchungen [241–246]. Gerade in jüngerer Zeit werden verstärkt die Einflüsse einer solchen Dotierung auf die photokatalytische Aktivität beschrieben, wobei eine zweifelsfreie Aussage über die Veränderung der Katalysatorwirksamkeit bisher noch nicht erhalten werden konnte. Während einige Untersuchungen bei einer Dotierung des Titandioxids mit Eisen eine Steigerung der katalytischen Aktivität beschreiben [245], beobachten andere Autoren eine Abnahme der katalytischen Wirksamkeit [241].

Als Dotierungselement besitzt Eisen einige positive Voraussetzungen. Seine Oxide sind ungiftig und bei den in gängigen Abwässern vorherrschenden pH-Werten nur schwer löslich. Weiterhin ist Eisen preiswert und auch in großen Mengen verfügbar. Der Ionenradius von Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung ist mit 0,645 Å nur geringfügig größer als der für entsprechend koordinierte Ti^{4+} -Ionen beschriebene Radius von 0,605 Å, so dass die Verzerrung der Titandioxid-Kristallstruktur nur gering ausfallen sollte [264]. Zur Löslichkeit von Fe^{3+} in Titandioxid existieren bisher kaum Untersuchungen im Temperaturbereich unterhalb von 1200 °C, jedoch deuten einzelne Experimente auf eine Löslichkeit zwischen 0,1% und 1% hin [265].

Zum Einfluss einer Nb-Dotierung auf die katalytische Aktivität der TiO_2 -Materialien wurde zu Beginn der hier dokumentierten Arbeiten in Zusammenarbeit mit *K. Vogelsang* eine Versuchsreihe mit Dotierungselementkonzentrationen zwischen 0,5 mol% und 3,0 mol% durchgeführt. Als Dotierungsverbindung wurde für die Katalysatormaterialien NbCl_5 verwendet, welches unter Schutzgasatmosphäre eingewogen wurde. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte entsprechend der in Abschnitt 10.2 geschilderten Syntheseroute.

In zwei weiteren Versuchsreihen wurden bidotierte Titandioxidmaterialien mit den Dotierungselementkombinationen Aluminium/Niob und Eisen/Niob synthetisiert und untersucht. Als Dotierungsverbindungen kamen hierbei AlCl_3 , NbCl_5 und FeCl_3 zum Einsatz. Die benötigten Substanzmengen wurden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen. Die Präparation der Katalysatormaterialien erfolgte dann nach der in Abschnitt 10.2 beschriebenen Vorgehensweise.

Tabelle 10.1: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher TiO_2 -Photokatalysatoren mit Niobdotierung. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche, S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche und λ_R die Wellenlänge des Wendepunktes der Kurve der diffusen optischen Reflexion.

x(Nb) [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$	λ_R [nm]
0,5	400	100	0,609	139,7	101,0	70,2	1,44	378
0,5	450	100	0,579	146,9	96,1	66,9	1,44	380
0,5	500	99	0,515	165,4	85,3	48,5	1,76	383
0,5	600	49	0,256	332,6	42,4	8,7	4,88	409
1,0	400	100	0,607	140,3	100,6	68,4	1,47	375
1,0	450	100	0,604	141,0	100,1	64,9	1,54	379
1,0	500	100	0,584	145,9	96,8	59,0	1,64	379
1,0	600	99	0,445	191,5	73,7	48,2	1,53	380
2,0	400	100	0,785	108,5	130,1	81,2	1,60	376
2,0	450	100	0,732	116,4	121,3	71,2	1,70	379
2,0	500	100	0,657	129,5	109,0	69,3	1,57	379
2,0	600	99	0,465	183,1	77,1	54,4	1,42	376
3,0	400	100	0,815	104,5	135,0	89,7	1,51	378
3,0	450	100	0,796	107,0	131,9	76,2	1,73	380
3,0	500	100	0,692	123,0	114,7	66,9	1,71	383
3,0	600	100	0,484	175,9	80,2	54,8	1,46	378

10.4 Experimentelle Ergebnisse

Die für die dargestellten Katalysatormaterialien ermittelten Kenngrößen sind für die einzelnen Versuchsreihen in den Tabellen 10.1 bis 10.3 dargestellt.

Da besonders für Vanadium- und Niob-dotierte Titandioxidmaterialien immer wieder von Entmischungsvorgängen während des Tempervorgangs berichtet wird [234], wurden die dargestellten Katalysatorproben mittels Ramanspektroskopie auf eventuell auftretende Fremddlinien untersucht. Exemplarisch sind in den Abbildungen 10.1 bis 10.3 die Ramanspektren für die bei 600 °C getempernten Katalysatorproben im Wellenzahlbereich zwischen 750 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹ dargestellt.

Für die monodotierten Materialien ist bei allen Proben bei etwa 798 cm⁻¹ der erste Oberton einer Anatasschwingung der Rasse B_{1g} zu erkennen. Bei den Katalysatorproben mit einem Niob-Anteil von 2% und 3% ist zusätzlich eine breite Linie im Bereich von etwa 860 cm⁻¹ zu beobachten, die keiner bekannten Titandioxid-Schwingung zugeordnet werden kann. Es ist deshalb davon auszuge-

Tabelle 10.2: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher TiO_2 -Photokatalysatoren mit Aluminium- und Niobdotierung. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche, S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche und λ_R die Wellenlänge des Wendepunktes der Kurve der diffusen optischen Reflexion.

$x(\text{Al,Nb})$ [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$	λ_R [nm]
0,5	400	100	0,596	142,8	98,8	65,8	1,50	377
0,5	450	100	0,560	152,1	92,8	59,9	1,55	376
0,5	500	100	0,549	155,1	91,0	54,9	1,66	381
0,5	600	98	0,352	241,8	58,4	33,8	3,92	390
1,0	400	100	0,658	129,5	109,0	69,7	1,56	375
1,0	450	100	0,615	138,5	101,9	64,5	1,58	376
1,0	500	100	0,547	155,6	90,7	57,5	1,58	380
1,0	600	100	0,456	186,7	75,8	47,6	1,59	380
2,0	400	100	0,789	108,0	130,7	88,0	1,49	372
2,0	450	100	0,754	112,9	125,0	82,0	1,52	376
2,0	500	100	0,762	111,7	126,4	73,1	1,73	378
2,0	600	100	0,633	134,4	105,0	66,5	1,58	376
3,0	400	100	0,885	96,2	146,7	93,8	1,55	373
3,0	450	100	0,846	100,6	140,3	87,1	1,61	375
3,0	500	93	0,848	100,4	140,6	79,7	1,76	378
3,0	600	100	0,678	122,5	115,3	60,6	1,90	378

hen, dass dieses Messsignal von Schwingungen einer auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel abgeschiedenen Schicht von Niob(V)-oxid hervorgerufen wird. Diese Annahme wird durch Literaturberichte bestätigt [266]. Da die genannten Signale für die Nb-dotierten Titandioxidmaterialien nur bei den beiden angesprochenen Proben auftraten, liegen die Nb-Atome bei geringeren Dotierungskonzentrationen und Tempertemperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit homogen verteilt im TiO_2 -Wirtsgitter vor.

Die Ramanspektren der mit Al^{3+} und Nb^{5+} aquimolar dotierten Katalysatoren zeigen deutliche Ähnlichkeiten zu den bereits für die monodotierten Materialien beschriebenen Kurvenverläufen. Bei allen Proben ist bei etwa 798 cm^{-1} wiederum der erste Oberton einer Anatasschwingung der Rasse B_{1g} zu erkennen. Zusätzlich tritt bei den Katalysatoren mit höheren Dotierungselementkonzentrationen (1% bis 3%) eine breite Linie im Bereich von 860 cm^{-1} auf, die wie schon bei den monodotierten Katalysatormaterialien von einer oberflächlichen Bedeckung der TiO_2 -Partikel mit Niob(V)-oxid hervorgerufen wird. Bei

Tabelle 10.3: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher TiO_2 -Photokatalysatoren mit Eisen- und Niobdotierung. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche, S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche und λ_R die Wellenlänge des Wendepunktes der Kurve der diffusen optischen Reflexion.

$x(\text{Fe,Nb})$ [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$	λ_R [nm]
0,5	400	100	0,658	129,3	109,1	66,4	1,64	375
0,5	450	100	0,542	157,0	89,9	58,4	1,54	373
0,5	500	100	0,479	177,6	79,9	50,3	1,58	376
0,5	600	93	0,220	386,5	36,5	23,6	1,55	375
1,0	400	100	0,667	127,7	110,5	78,9	1,40	373
1,0	450	100	0,599	142,0	99,4	62,4	1,59	376
1,0	500	100	0,576	147,9	95,5	56,9	1,68	378
1,0	600	99	0,326	261,2	54,0	37,2	1,45	377
2,0	400	100	0,794	107,3	131,6	85,4	1,54	376
2,0	450	100	0,743	114,6	123,1	70,3	1,75	378
2,0	500	100	0,680	125,2	112,8	65,0	1,73	379
2,0	600	100	0,428	198,9	71,0	39,8	1,78	376
3,0	400	100	0,849	100,2	140,8	82,0	1,72	378
3,0	450	100	0,794	107,1	131,7	71,0	1,86	381
3,0	500	100	0,625	136,2	103,6	62,9	1,65	381
3,0	600	92	0,343	247,9	56,9	32,6	1,75	377

den bidotierten Katalysatormaterialien mit Aluminium und Niob traten diese Linien jedoch nur bei den drei genannten Proben auf, so dass für die bei geringeren Temperaturn oder mit geringeren Dotierungskonzentrationen synthetisierten Proben von einer homogenen Verteilung der Dotierungsatome ausgegangen werden kann.

Die in Abbildung 10.3 gezeigten Ramanspektren der Fe/Nb-dotierten Katalysatormaterialien deuten für die Proben mit höheren Dotierungselementkonzentrationen ebenfalls auf Entmischungsvorgänge zwischen Wirtsmaterial und Dotierungskomponente hin. Neben dem bereits in den oben genannten Spektren beschriebenen ersten Oberton einer Anatasschwingung bei 798 cm⁻¹ können für die Proben mit einer Dotierungskonzentration zwischen 1% und 3% wiederum stark verbreiterte Linien im Bereich von 860 cm⁻¹ beobachtet werden. Diese Hinweise auf eine oberflächliche Bedeckung der TiO_2 -Partikel mit Niob(V)-oxid traten für die Fe/Nb-dotierten Katalysatoren nur bei den drei genannten Proben auf. Bei niedrigeren Calciniertemperaturen und geringeren Dotierungs-

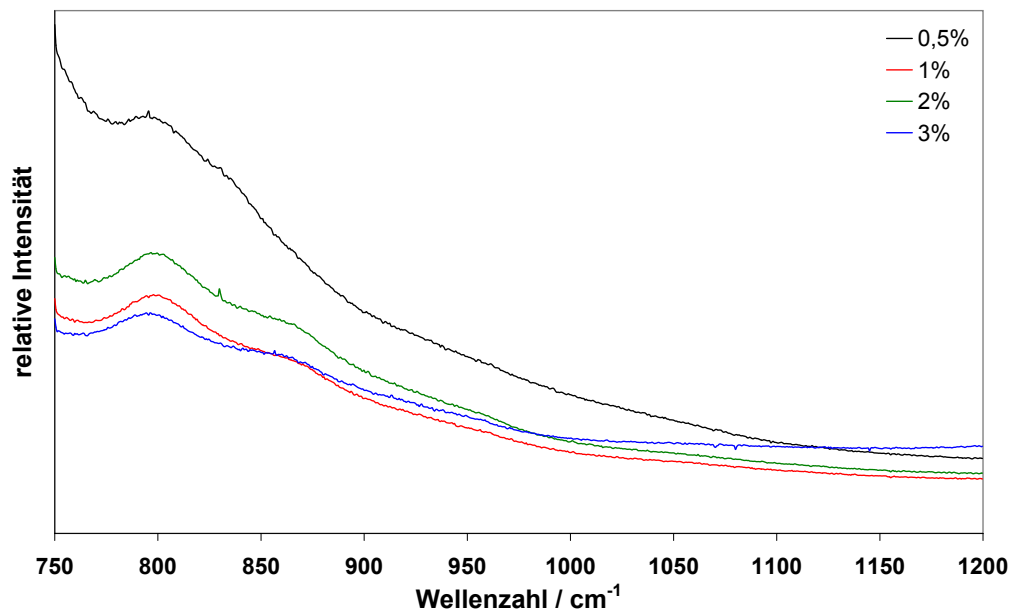


Abbildung 10.1: Raman-Spektrum der bei 600 °C getemperten Nb-dotierten Photokatalysatoren.

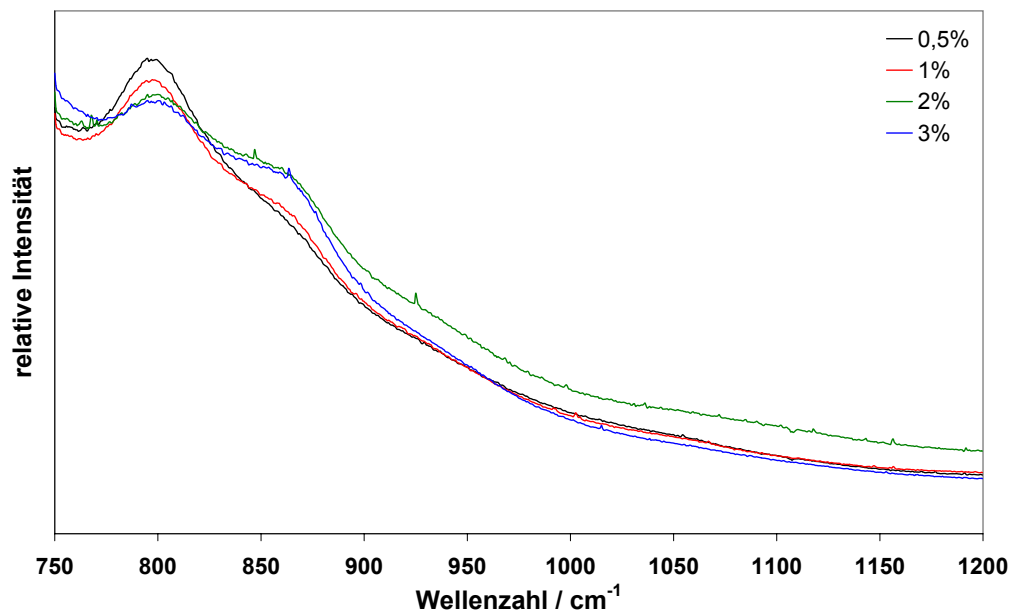


Abbildung 10.2: Raman-Spektrum der bei 600 °C getemperten Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren.

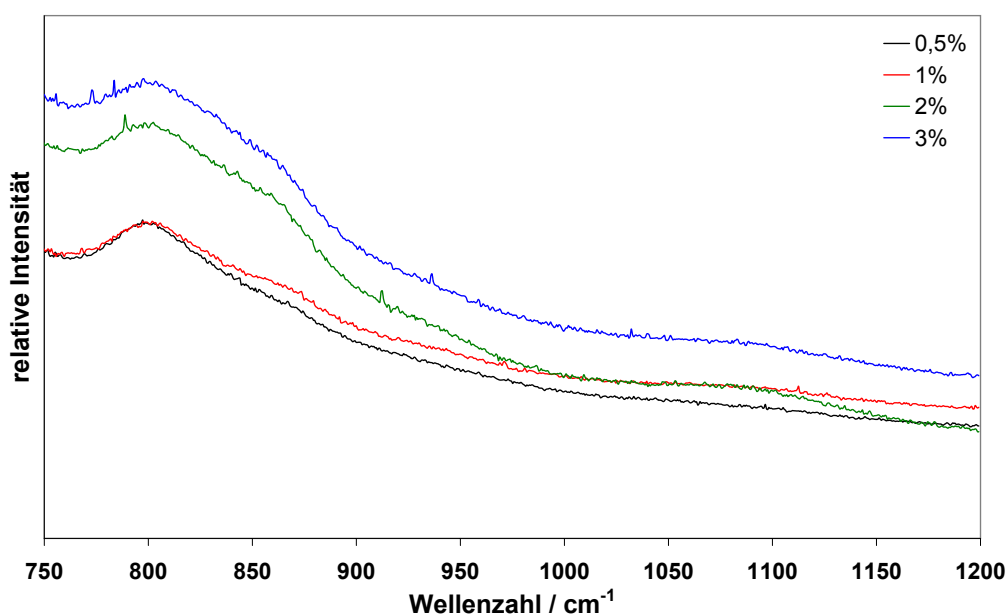


Abbildung 10.3: Raman-Spektrum der bei 600 °C getemperten Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren.

elementkonzentrationen kann somit wiederum von einer homogenen Verteilung der Dotierungsatome im TiO_2 -Wirtsgitter ausgegangen werden.

Die Abbildungen 10.4 bis 10.6 zeigen die mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelten Anatas-Phasenanteile der einzelnen Katalysatormaterialien. Die Vergleichswerte für die undotierten TiO_2 -Materialien sind der Dissertation von *K. Vogelsang* entnommen [224]. Für die Nb-monodotierten Katalysatoren zeigt sich ab einer Dotierungskonzentration von 1% eine sehr gute Stabilisierung der Anatasmodifikation auch bei höheren Reaktionstemperaturen. Lediglich die Probe mit 0,5%iger Dotierung zeigt bei hohen Calcinierungstemperaturen deutliche Phasenanteile von Rutil. Der Effekt der Stabilisierung der Anatas-Modifikation durch Dotierung konnte bereits bei anderen Dotierungselementen bestätigt werden [224].

Wie bei den monodotierten Katalysatoren zeigt sich auch bei den Al/Nb-bidotierten Materialien eine sehr gute Stabilisierung der Anatas-Phase selbst bei höheren Temperaturen. So genügt bereits eine 0,5%ige Dotierung mit Aluminium und Niob, um auch bei 600°C die Bildung von Rutil noch nahezu vollständig zu unterdrücken. Die Abnahme des Anatasanteils bei 3%iger Dotierung und 500°C ist möglicherweise auf die bereits oben erwähnten Entmischungsvorgänge zurückzuführen.

Abbildung 10.6 belegt auch für eine Bidotierung von Titandioxid mit Eisen und Niob einen stabilisierenden Einfluss auf die Anatasmodifikation. Bereits mit

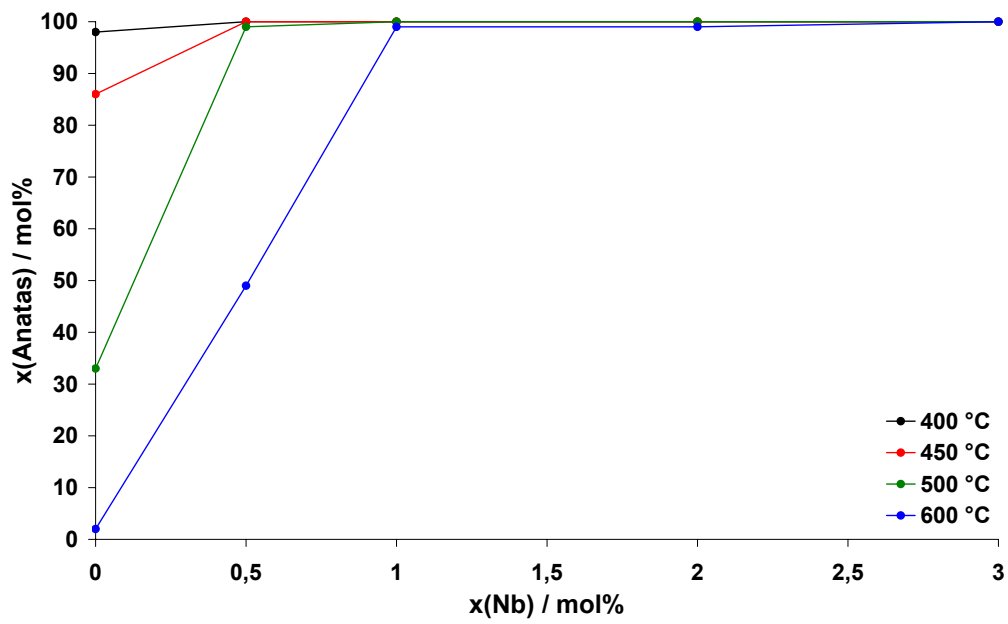


Abbildung 10.4: Anatas-Anteil von Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

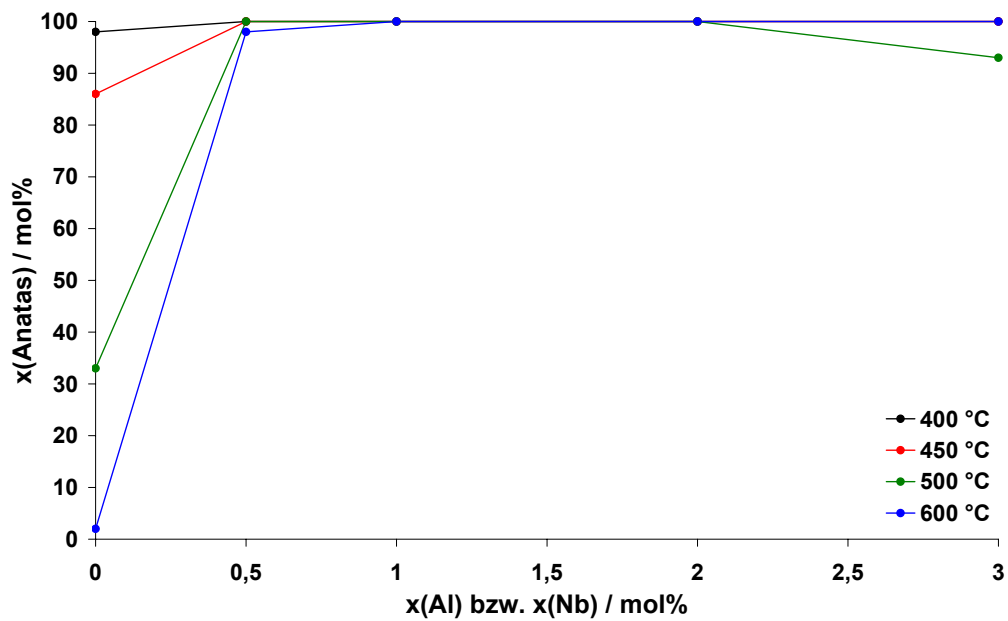


Abbildung 10.5: Anatas-Anteil von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

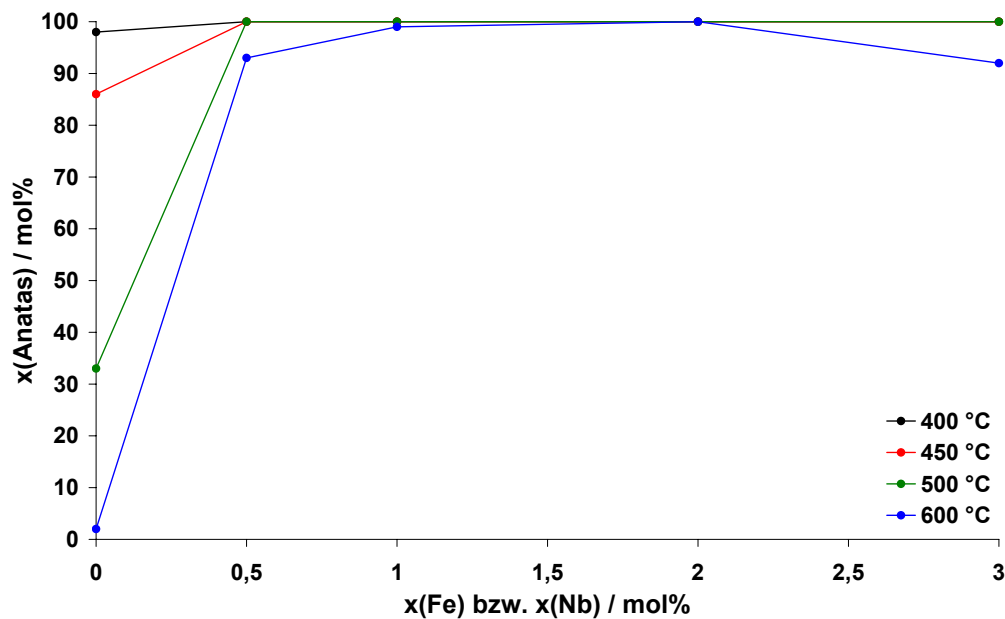


Abbildung 10.6: Anatas-Anteil von Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

relativ geringen Dotierungselementkonzentrationen von 0,5% bis 1,0% erreicht man bei mittleren Calcinierungstemperaturen eine vollständige Unterdrückung der Rutilmodifikation. Die Verringerung des Anatas-Anteils bei 600°C für die 3,0%ige Dotierung ist möglicherweise auf die bei den Raman-Untersuchungen angesprochenen Entmischungsvorgänge zurückzuführen.

In den Abbildungen 10.7 bis 10.9 sind die aus röntgenographischen Messungen bestimmten Halbwertsbreiten des (101)-Reflexes der Anatasphase dargestellt. Erwartungsgemäß führt eine Steigerung der Calcinierungstemperatur zu einer Abnahme der im Pulverdiffraktogramm beobachteten Halbwertsbreiten, was auf eine gesteigerte Kristallinität der Probensubstanz hindeutet. Eine Erhöhung der Konzentration der Dotierungselemente wirkt einer verbesserten Kristallinität durch die Erzeugung von Kristallbaufehlern und Fehlstellen entgegen und führt so zu einer Zunahme der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe. Die beschriebenen Zusammenhänge lassen sich sowohl für die monodotierten Proben, als auch für die beiden Versuchsreihen mit bidotierten Materialien beobachten.

Aus den ermittelten Halbwertsbreiten lassen sich für die einzelnen Katalysatorsubstanzen die in den Abbildungen 10.10 bis 10.12 dargestellten mittleren Kristallitdurchmesser ableiten. Hierbei ergibt sich wiederum für die bei höheren Temperaturen calcinierten Proben eine Steigerung der Kristallinität und damit der mittleren Kristallitgröße. Besonders auffällig sind die deutlich gesteigerten Wer-

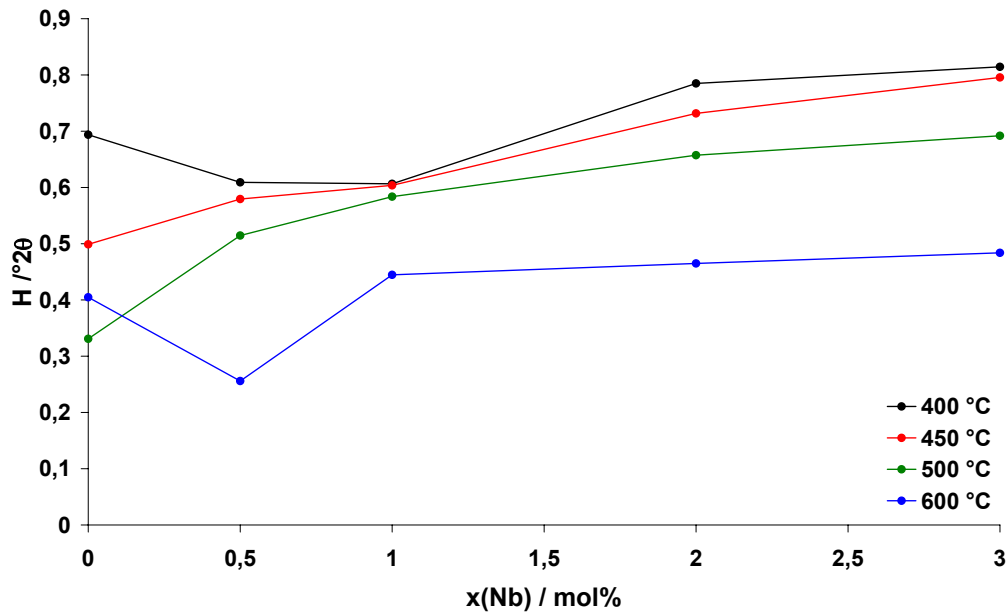


Abbildung 10.7: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatase-Phase in Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und der Tempertemperatur.

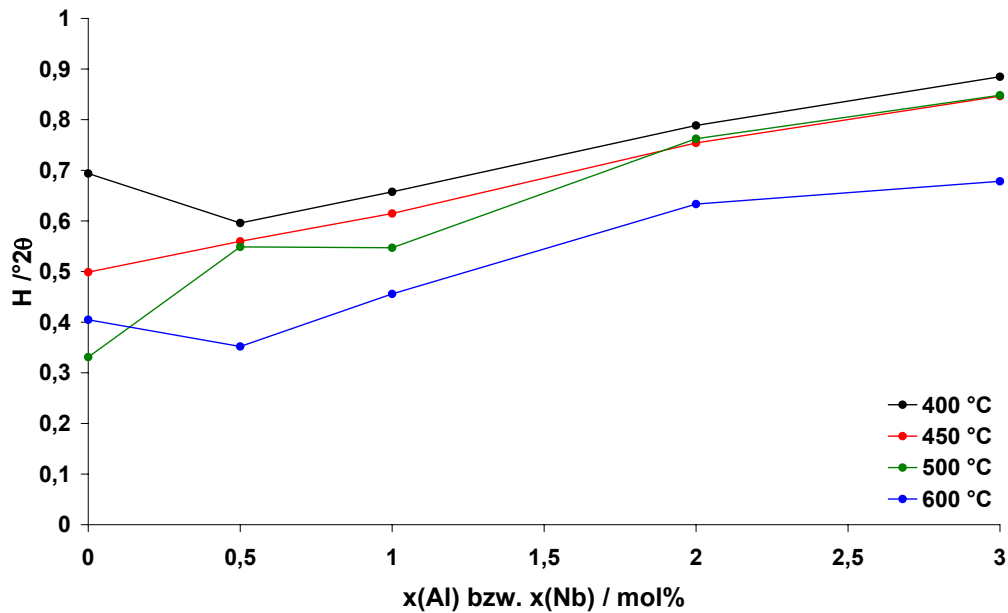


Abbildung 10.8: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatase-Phase in Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und der Tempertemperatur.

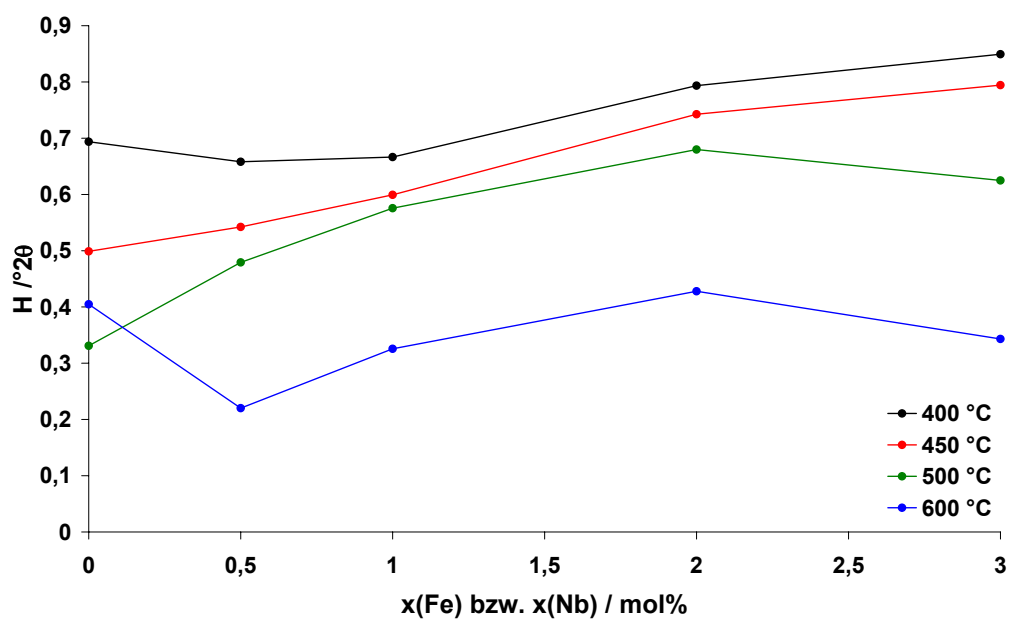


Abbildung 10.9: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase in Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

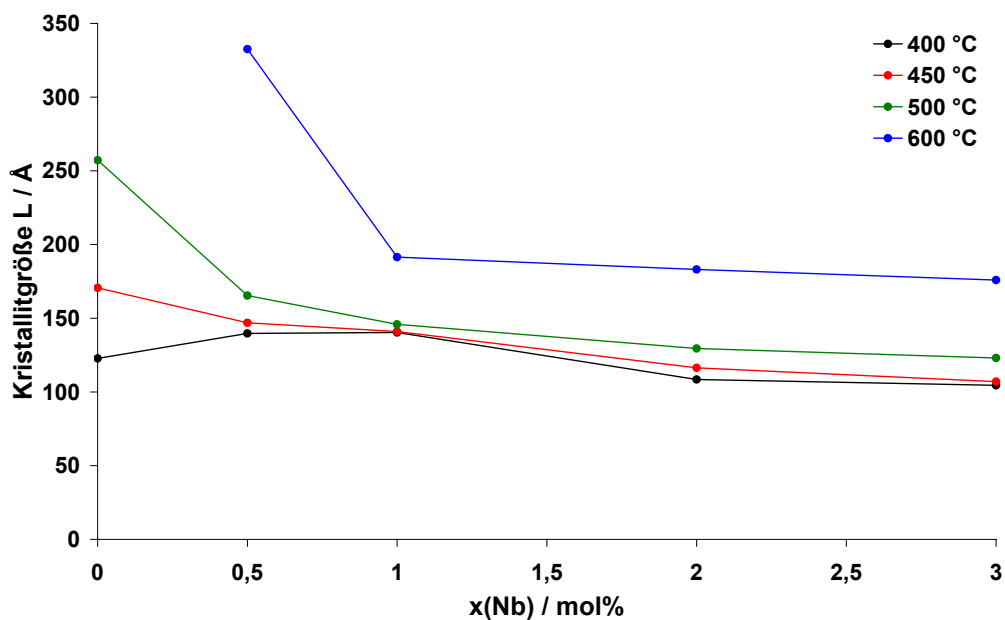


Abbildung 10.10: Durchschnittliche Kristallitgröße L in Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

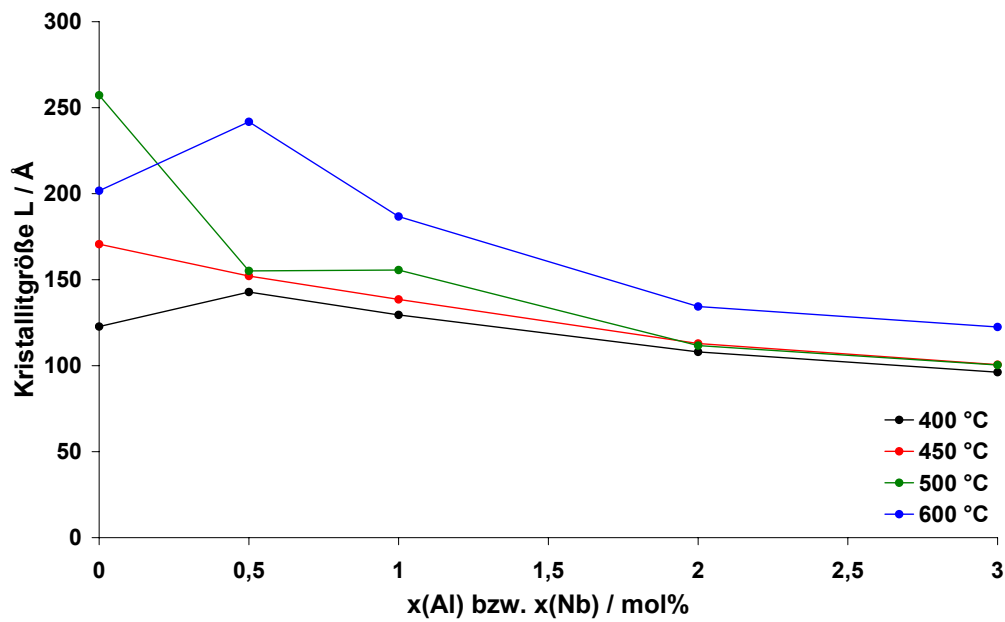


Abbildung 10.11: Durchschnittliche Kristallitgröße L in Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

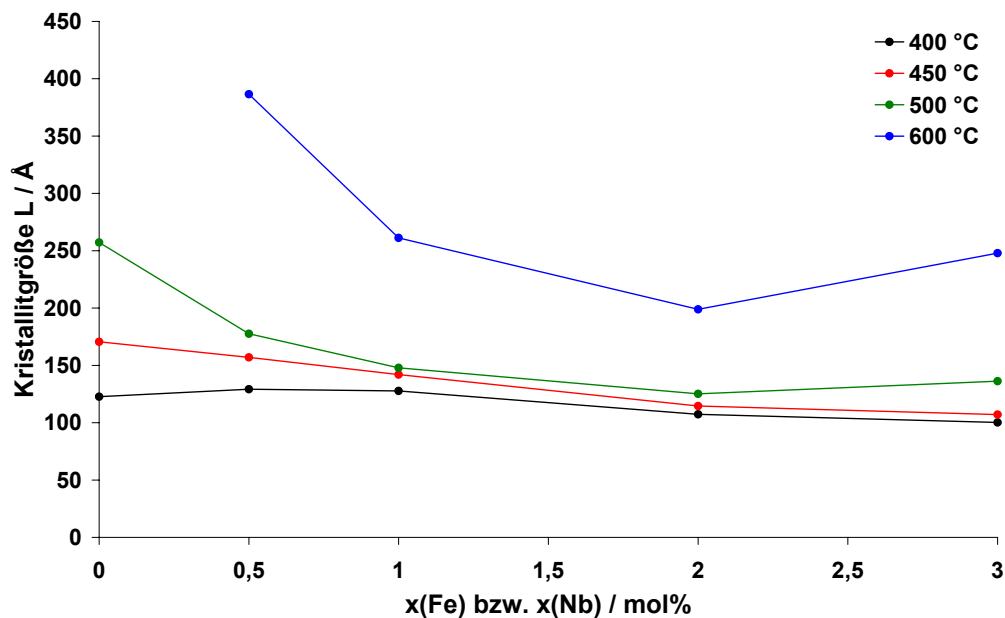


Abbildung 10.12: Durchschnittliche Kristallitgröße L in Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

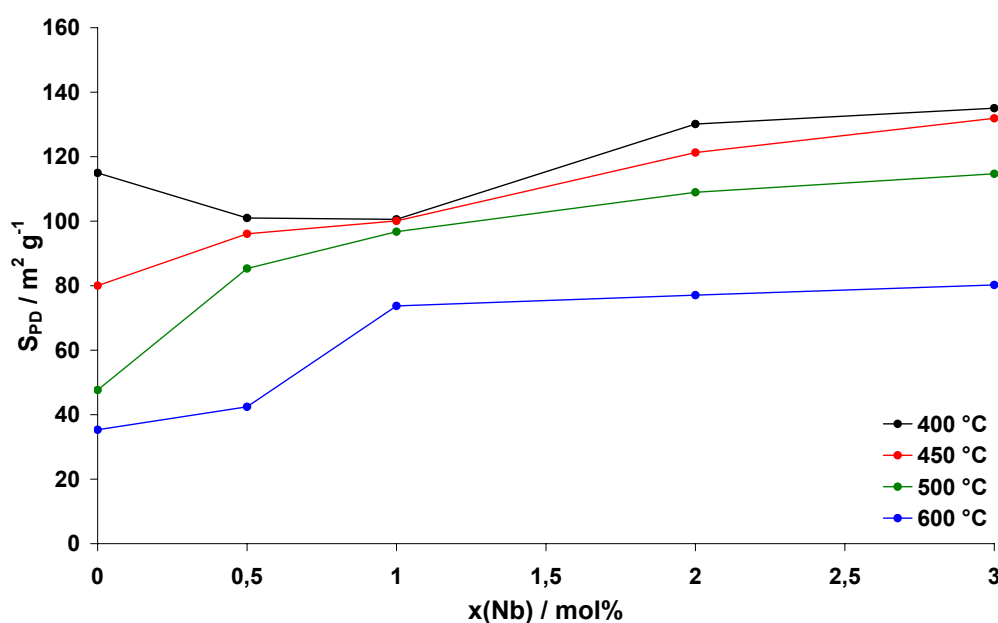


Abbildung 10.13: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche von Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperature.

te der bei 600°C getemperten Probensubstanzen mit Nb- und Fe/Nb-Dotierung. Eine Erhöhung der Dotierungselementkonzentration führt durch die vermehrte Störung des Titandioxid-Wirtsgitters in allen drei Versuchsreihen zur Bildung kleinerer Kristallite.

Unter der Annahme kugelförmiger Kristallite lassen sich mit Hilfe der ermittelten Kristallitgröße Werte für die spezifische Oberfläche der Probe berechnen. Die so erhaltenen inneren Oberflächen S_{PD} sind in den Abbildungen 10.13 bis 10.15 dargestellt. Erwartungsgemäß besitzen jeweils die Proben mit der höchsten Dotierungselementkonzentration und der geringsten Calcinationstemperatur die größten spezifischen Oberflächen. Besonders bei den spezifischen Oberflächen der Fe/Nb-dotierten Katalysatormaterialien zeigt sich zwischen den bei 500°C und 600°C getemperten Proben eine überproportionale Verkleinerung der spezifischen Oberfläche. Eine Erklärung dieser besonders deutlichen Unterschiede durch eventuelle Entmischungsvorgänge und einem damit verbundenen verbesserten Kristallwachstum der Titandioxidphase ist wahrscheinlich. Weitere Einflüsse durch eventuelle Entmischungsvorgänge auf die Kristallitgröße oder die Größe der inneren Oberfläche sind nicht erkennbar.

Neben der aus PD-Daten berechneten spezifischen Oberfläche der Katalysatormaterialien wurde die spezifische Oberflächengröße nach der BET-Methode als Maß für die katalytisch aktive, also von außen kontaktierbare Oberfläche

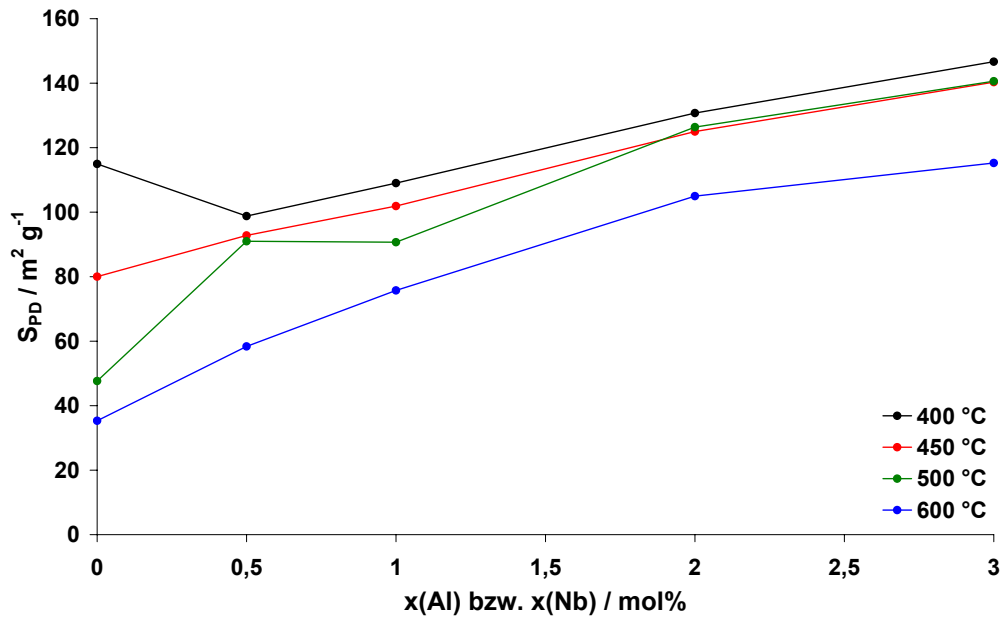


Abbildung 10.14: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

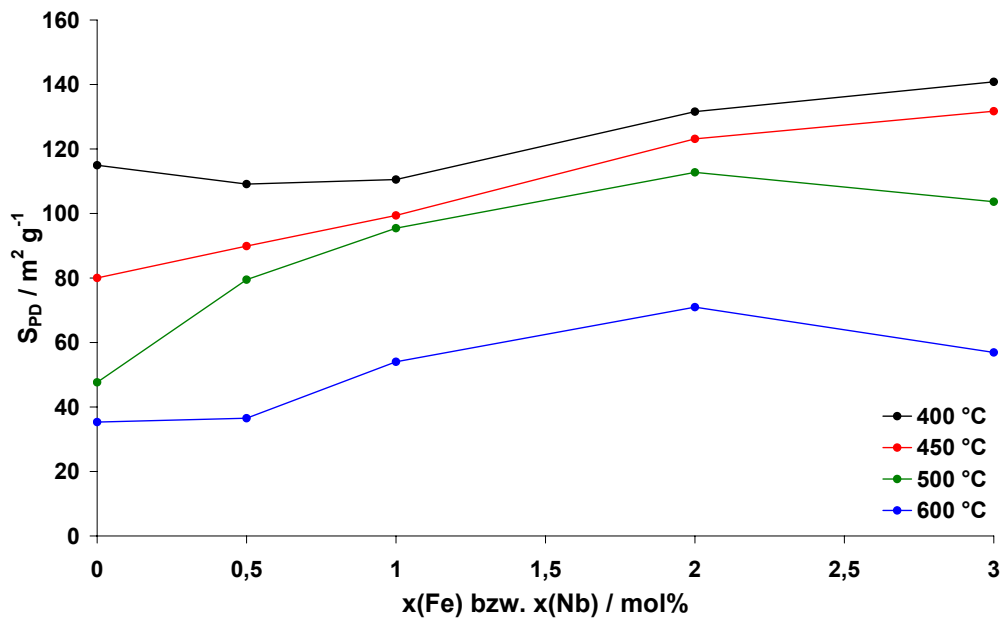


Abbildung 10.15: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche von Fe/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

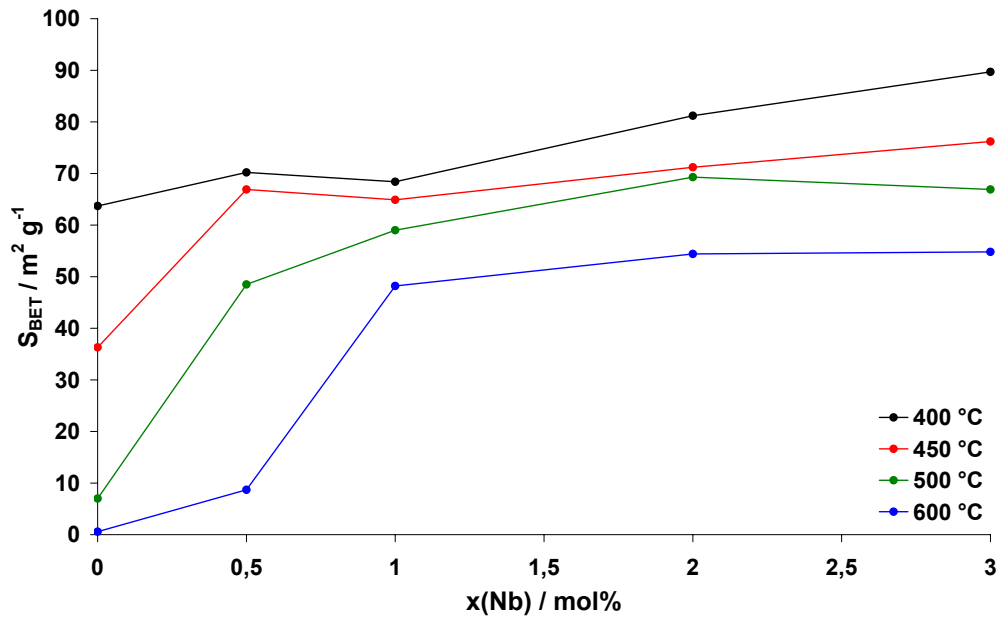


Abbildung 10.16: Spezifische Oberfläche von Nb-dotierten Photokatalysatoren nach der BET-Methode in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 10.16 bis 10.18 dargestellt. Hier zeigt sich erwartungsgemäß ein ähnliches Bild wie bei der aus den durchschnittlichen Kristallitgrößen bestimmten Oberflächengrößen. Die Zahlenwerte für die spezifische Oberfläche nach BET sind jedoch naturgemäß kleiner als die durch Röntgenpulverdaten ermittelten Größen, da in die BET-Oberfläche nur die für Adsorptionsvorgänge zugängliche Oberfläche eingeht. Bei der Berechnung der Oberflächengröße aus röntgenographischen Untersuchungen bleibt jedoch eine eventuelle Aggregation der Partikel und eine damit verbundene Deaktivierung der Oberfläche unberücksichtigt. Aufgrund dieser Tatsache ist der Quotient $\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$ ein Maß für den Aggregationsgrad des Katalysatormaterials. Entsprechende Auftragungen sind in den Abbildungen 10.19 bis 10.21 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Aggregationsgrad ab einer Dotierungskonzentration von etwa 1% unabhängig von der Tempertemperatur annähernd konstant bleibt, während bei kleineren Dotierungselementkonzentrationen deutliche Einflüsse der Calcinierungstemperatur zu erkennen sind. Für die Fe/Nb-dotierten Katalysatormaterialien zeigt sich für alle Proben ein von Calcinierungstemperatur und Dotierungskonzentration weitgehend unabhängiger Aggregationsgrad. Aufgrund dieser Tatsache ist davon auszugehen, dass die beobachteten Unterschiede in den Oberflächengrößen nahezu ausschließlich durch eine veränderte Kristallitgröße und nicht durch einen erhöhten Aggregationsgrad hervorgerufen

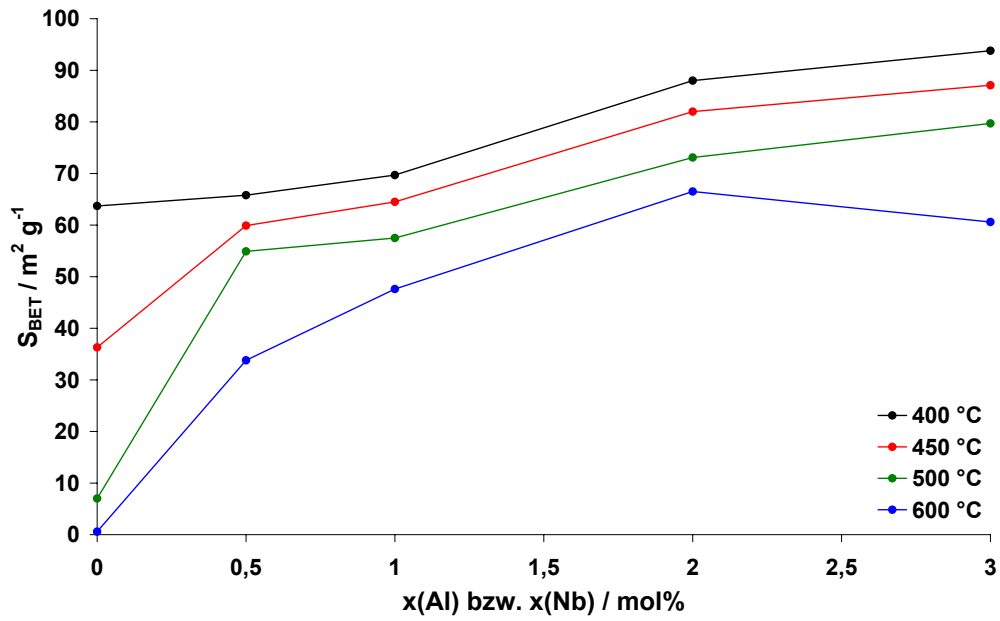


Abbildung 10.17: Spezifische Oberfläche von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren nach der BET-Methode in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und der Tempertemperatur.

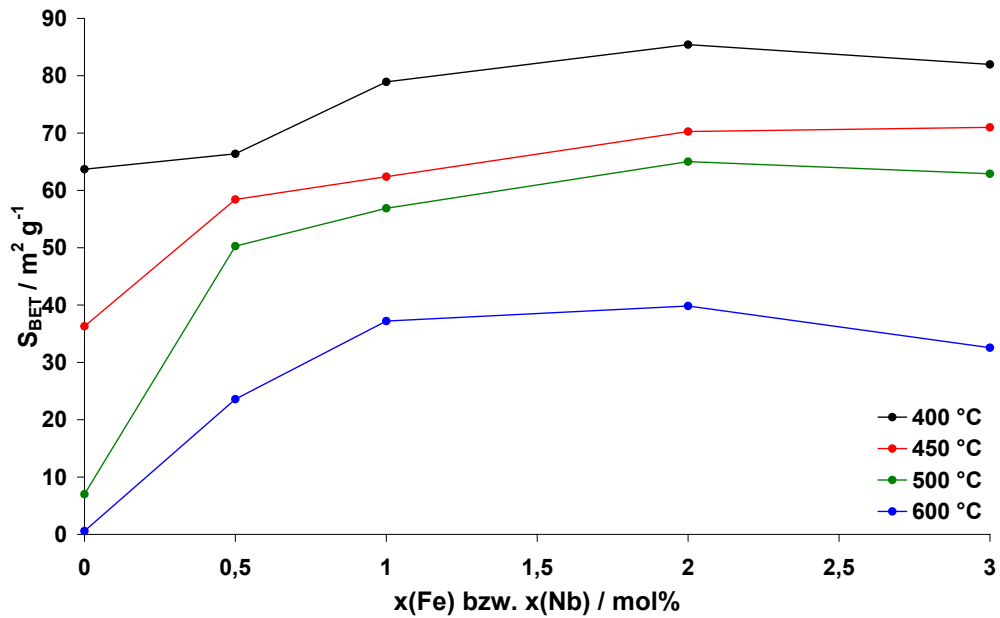


Abbildung 10.18: Spezifische Oberfläche von Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren nach der BET-Methode in Abhängigkeit der Dotierkonzentration und der Tempertemperatur.

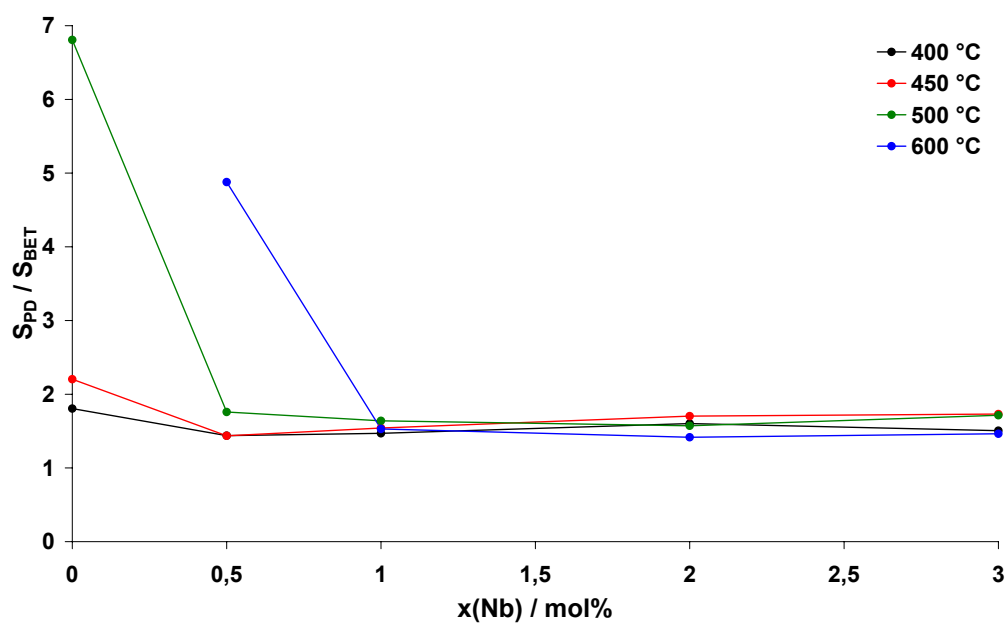


Abbildung 10.19: Aggregationsgrad von Nb-dotierten Photokatalysatoren als Quotient S_{PD}/S_{BET} in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

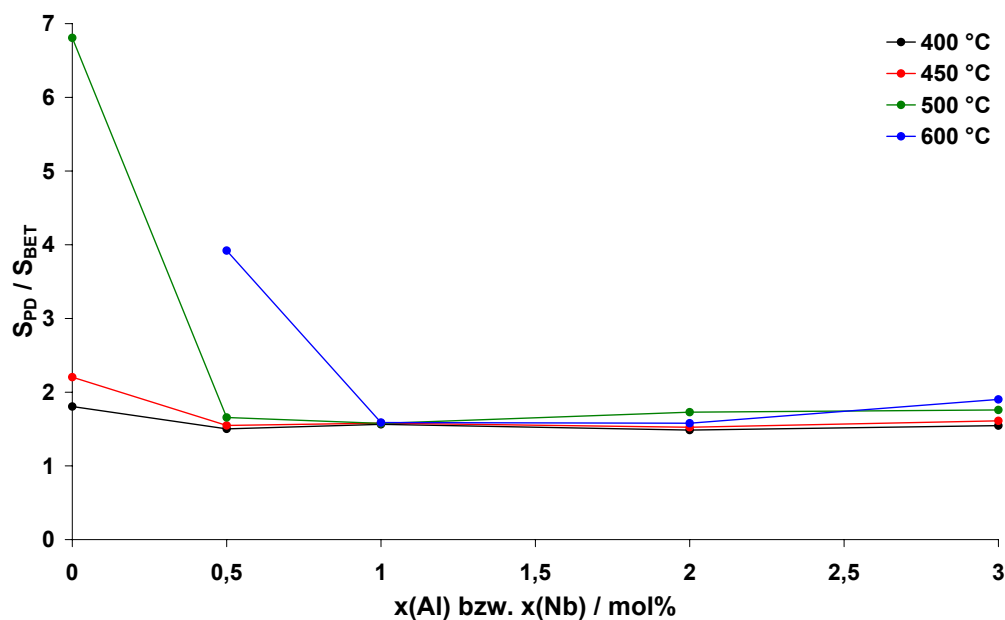


Abbildung 10.20: Aggregationsgrad von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren als Quotient S_{PD}/S_{BET} in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

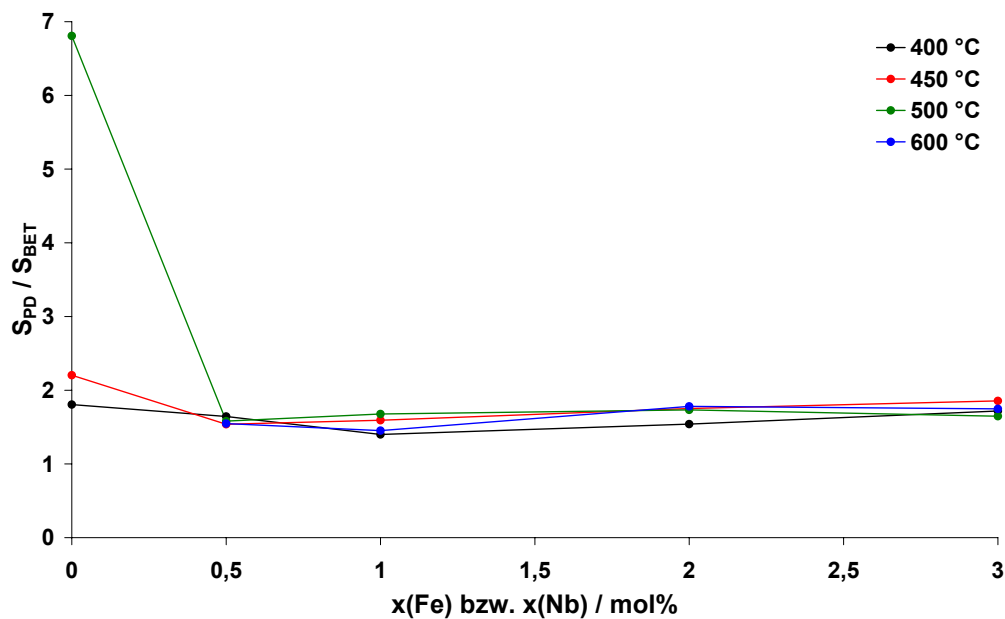


Abbildung 10.21: Aggregationsgrad von Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren als Quotient S_{PD}/S_{BET} in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatuer.

werden. Ähnlich wie bereits bei den spezifischen Oberflächen S_{PD} zeigt sich auch für die spezifischen Oberflächen nach der BET-Methode ein überproportionaler Abfall zwischen den bei 500 °C und 600 °C getemperten Katalysatorproben mit Fe/Nb-Bidotierung. Diese sprunghafte Änderung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Entmischungsvorgänge von Wirtsmaterial und Dotierungssubstanz und einem damit verbundenen verbesserten Kristallwachstum der Titandioxidphase zu erklären.

Um Aussagen über die von den Katalysatoren absorbierten Strahlungsarten machen zu können, wurden für die dargestellten Proben die Kurven diffuser optischer Reflexion bestimmt. Die Wellenlängen der Wendepunkte λ_R dieser Kurven sind in den Abbildungen 10.22 bis 10.24 dargestellt. Für die Nb-monodotierten Katalysatoren ergibt sich hierbei ein relativ uneinheitlicher Kurvenverlauf, wobei vor Allem die höheren Wellenlängen für die Proben mit geringen Dotierungskonzentrationen auf den erhöhten Rutil-Phasenanteil zurückgeführt werden können. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Dotierung mit Niobatomen die Wellenlänge in Richtung kleinerer Werte verschiebt. Dies bedeutet für die Proben zwar ein erhöhtes Oxidationspotential jedoch gleichzeitig eine schlechtere Ausnutzung des natürlichen Sonnenspektrums. Das Ergebnis deckt sich mit den von *K. Vogelsang* im Rahmen seiner Dissertation beschriebenen Untersuchungen. Auch hier konnte für alle dotierten Katalysatorproben eine

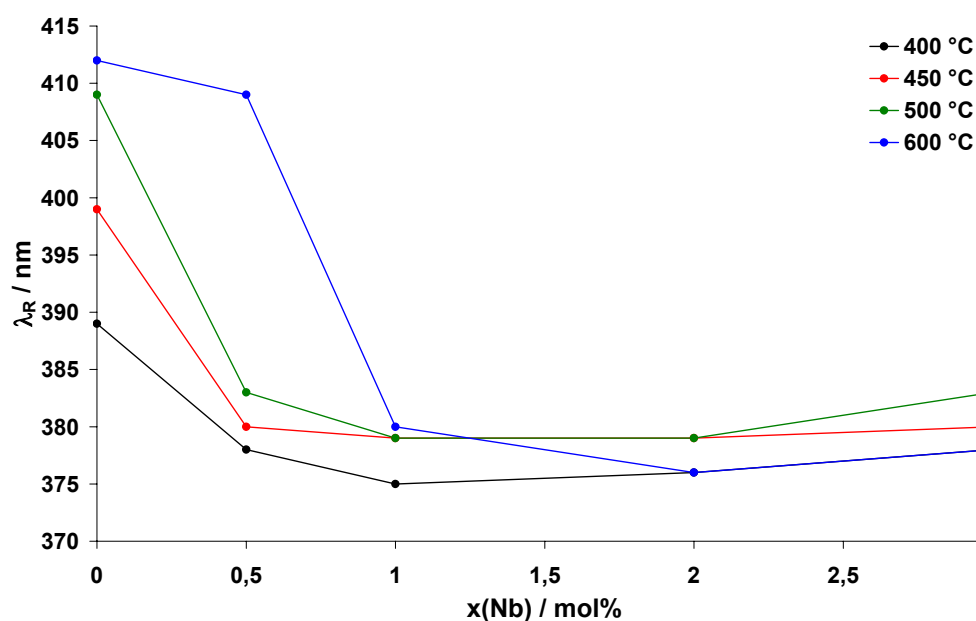


Abbildung 10.22: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

tendenzielle Verschiebung zu kleineren Wellenlängen beobachtet werden [224]. Für die beiden Versuchsreihen zu bidotierten Katalysatormaterialien ergeben sich für die dotierten Proben ebenfalls kleinere Wellenlängen als für die diffuse optische Reflexion an reinem Titandioxid. Bei den eisenhaltigen Proben zeigt sich hierbei bei höheren Dotierungselementkonzentrationen eine leichte Verschiebung der Wellenlänge in Richtung größerer Werte, was durch den gesteigerten Eisenanteil der Proben erklärt werden kann.

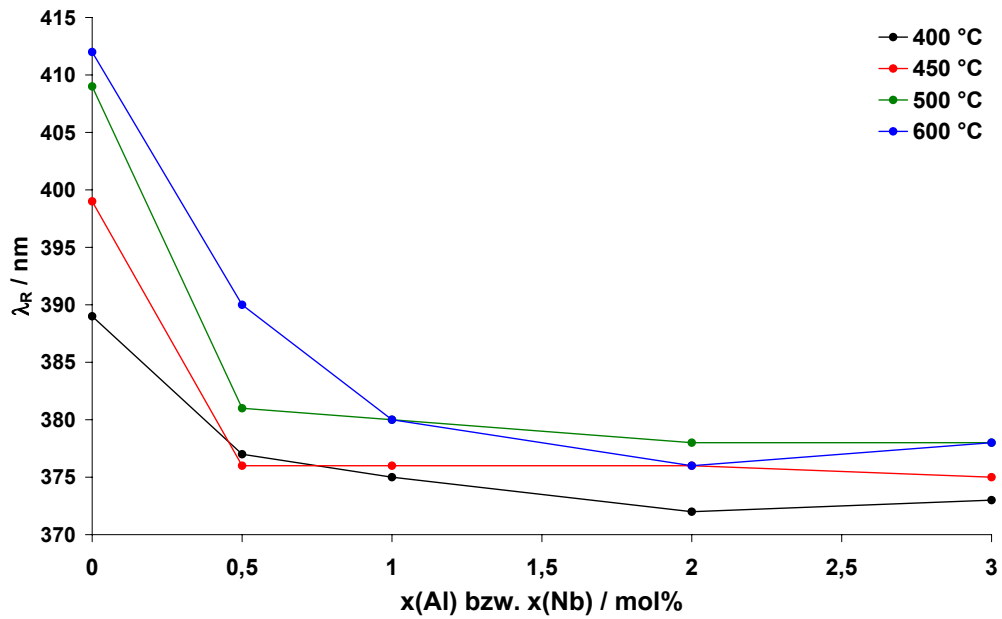


Abbildung 10.23: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

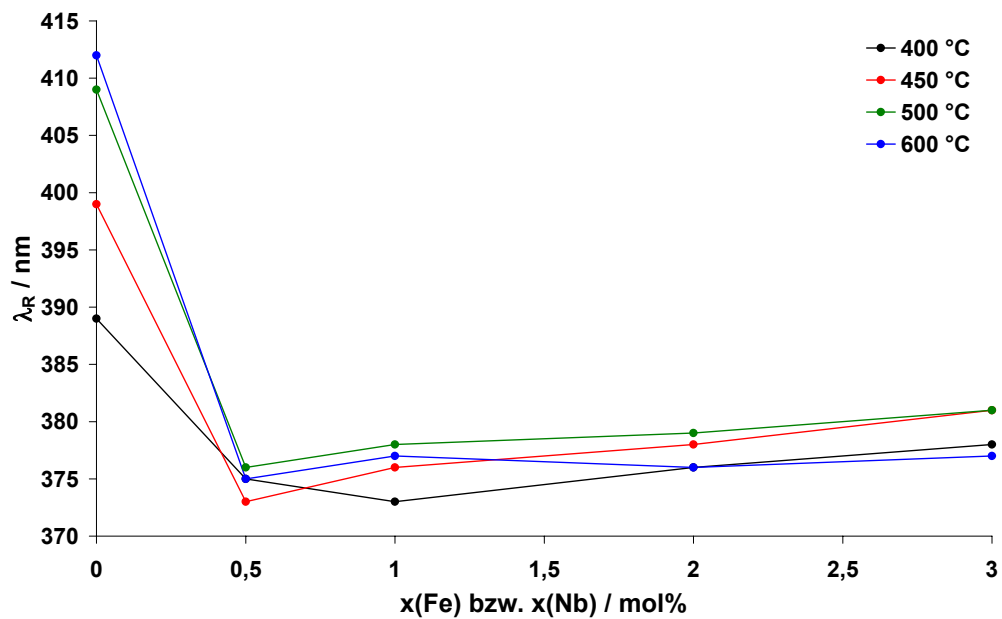


Abbildung 10.24: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

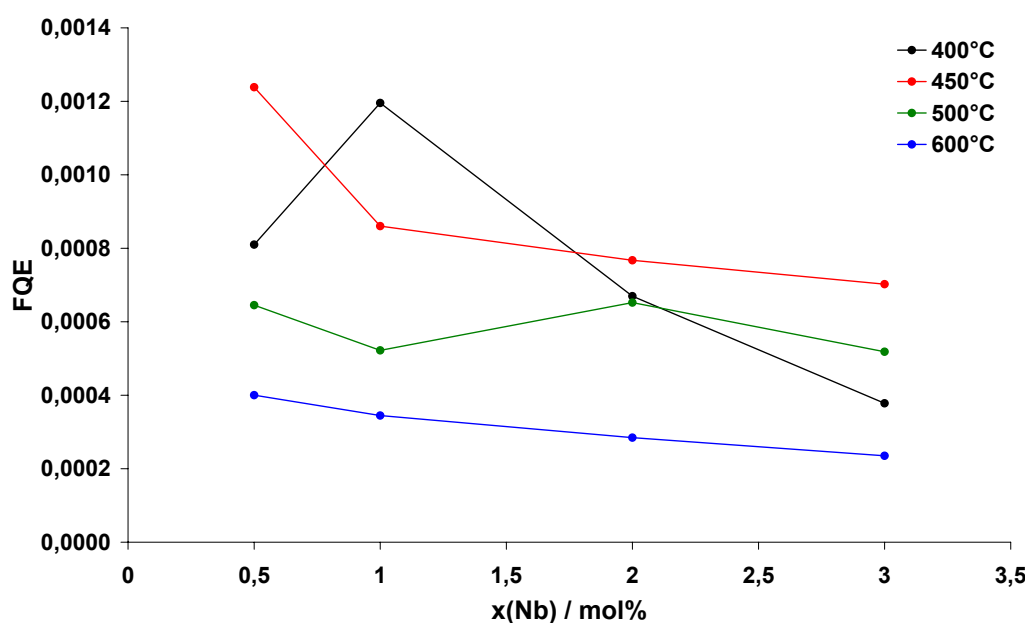


Abbildung 10.25: Formale Quanteneffizienz Nb-dotierter Photokatalysatoren in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

10.5 Photochemische Abbauxperimente

10.5.1 Formale Quanteneffizienzen

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der TiO_2 -Materialien wurden für alle dargestellten Nb-monodotierten Proben formale Quanteneffizienzen bestimmt. Hierzu wurden in Zusammenarbeit mit *T. Ebbinghaus* unter gleichen Messbedingungen Abbauxperimente an Diethylamin durchgeführt und aus der Anfangssteigung der Abbaukurve die formale Quanteneffizienz bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Quanteneffizienzen sind in Abbildung 10.25 wiedergegeben. Besonders die Kurve der formalen Quanteneffizienzen für die bei 400 °C getemperten Katalysatoren zeigt einen uneinheitlichen Verlauf. Die anderen Kurven zeigen erwartungsgemäß eine Abnahme der FQE mit zunehmender Calcinationstemperatur, wobei sich scheinbar geringe Dotierungselementkonzentrationen positiv auf die katalytische Aktivität auswirken. Als Vergleichswert für die FQE undotierter TiO_2 -Materialien wird von *K. Vogelsang* ein Wert von 0,0009 angegeben [224]. Es zeigt sich, dass eine gering konzentrierte Dotierung mit Niob-Atomen in der Lage ist, die photokatalytische Aktivität der Katalysatormaterialien zu erhöhen.

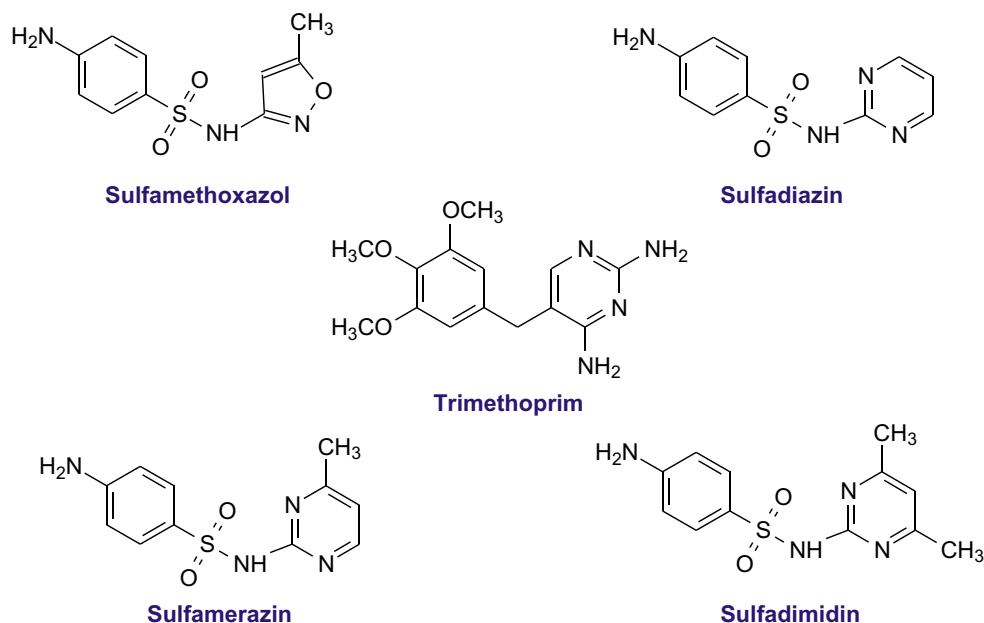


Abbildung 10.26: Übersicht über die Modellsubstanzen für die photochemischen Abbauxperimente.

10.5.2 Abbau von Modellsubstanzen

Im Rahmen der in dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltforschung (INFU) durchgeführten photochemischen Abbauxperimente wurden verschiedene Sulfonamide als Modellsubstanzen eingesetzt. Bei Sulfonamiden handelt es sich um synthetisch hergestellte Substanzen, die durch den störenden Eingriff in die Folsäuresynthese von Bakterien eine wachstumshemmende Wirkung auf diese besitzen, also bakteriostatisch wirken. Sulfonamide werden zusammen mit Trimethoprim oder Tetroxoprim bei vielfältigen Infektionskrankheiten eingesetzt. Durch ihre bakteriostatische Wirkung können Sulfonamide und ähnliche Substanzen biologische Klärstufen nicht nur nahezu unverändert passieren, sondern sind sogar in der Lage, die Wirksamkeit von biologischen Abwasserreinigungsverfahren zu beeinträchtigen. Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit für Abbauxperimente eingesetzten Substanzen ist in Abbildung 10.26 wiedergegeben.

Für die Abbauxperimente wurden 10 mL der entsprechenden Sulfonamid-Lösung einer Konzentration von $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ zusammen mit 40 mL Wasser und 100 mg des zu untersuchenden Katalysators in ein Quarzgefäß gegeben. Um eine möglichst gute Verteilung der Katalysatormaterialien zu gewährleisten, wurden die Photokatalysatoren auf eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ gemahlen und gesiebt. Die Bestrah-

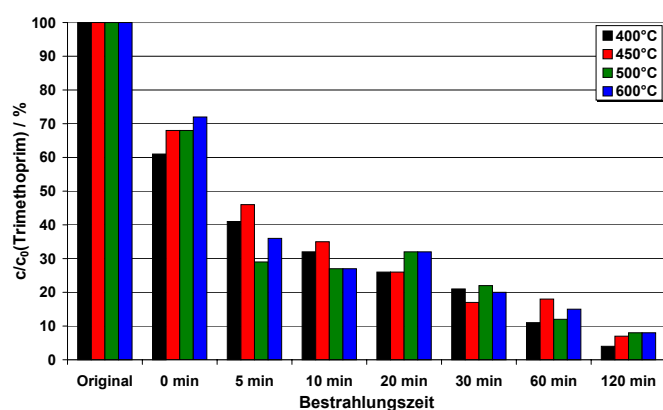


Abbildung 10.27: Photochemischer Abbau von Trimethoprim mit Al/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

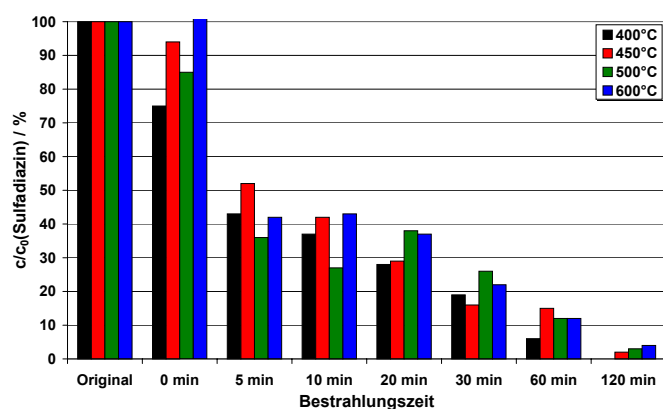


Abbildung 10.28: Photochemischer Abbau von Sulfadiazin mit Al/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

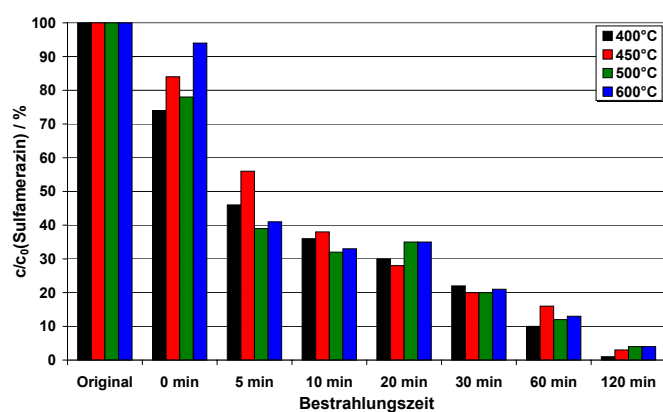


Abbildung 10.29: Photochemischer Abbau von Sulfamerazin mit Al/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

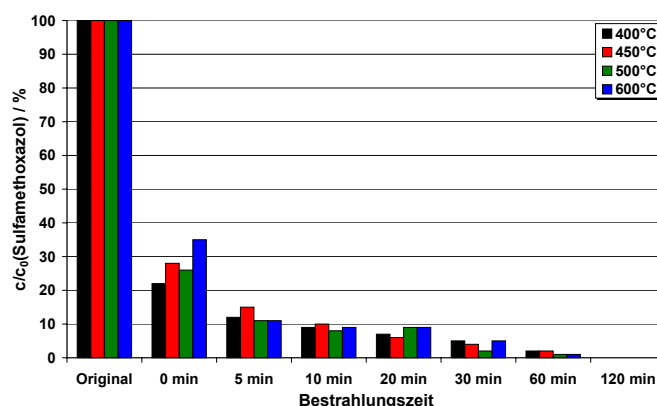


Abbildung 10.30: Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol mit Al/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

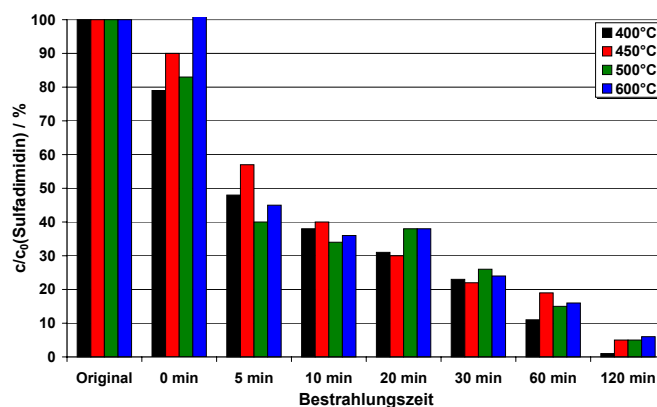


Abbildung 10.31: Photochemischer Abbau von Sulfadimidin mit Al/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

lung erfolgte in einem *Suntest-CPS (Atlas)* mit einer Xenonlampe bei einer maximalen Bestrahlungsstärke von $765 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ und einer Schwarzstandardtemperatur von 35°C . Nach vorgegebenen Zeitintervallen wurde der Gehalt an Modellschadstoff relativ zur Ausgangskonzentration mittels Hochdruckflüssigchromatographie bestimmt. Aufgrund personeller und organisatorischer Probleme konnte von den synthetisierten Katalysatormaterialien nur die Reihe mit einer Dotierungselementkonzentration von 1 % untersucht werden. Die Ergebnisse für die Al/Nb-bidotierten Katalysatoren sind in den Abbildungen 10.27 bis 10.31 graphisch dargestellt, die Abbauleistungen für die Fe/Nb-bidotierten Materialien sind in den Abbildungen 10.27 bis 10.31 gezeigt.

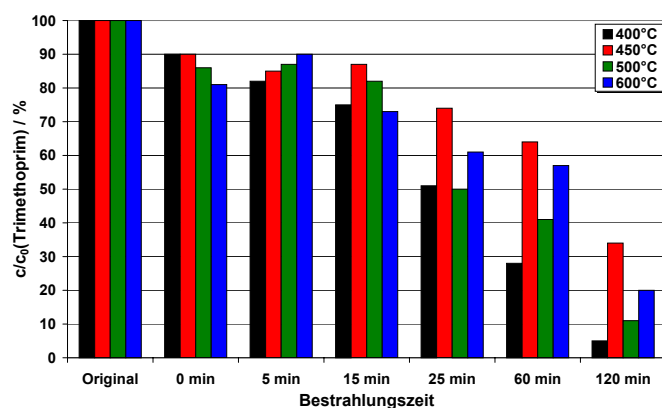


Abbildung 10.32: Photochemischer Abbau von Trimethoprim mit Fe/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

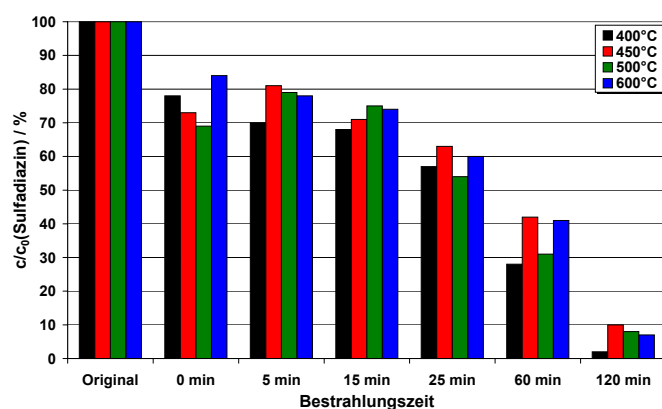


Abbildung 10.33: Photochemischer Abbau von Sulfadiazin mit Fe/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

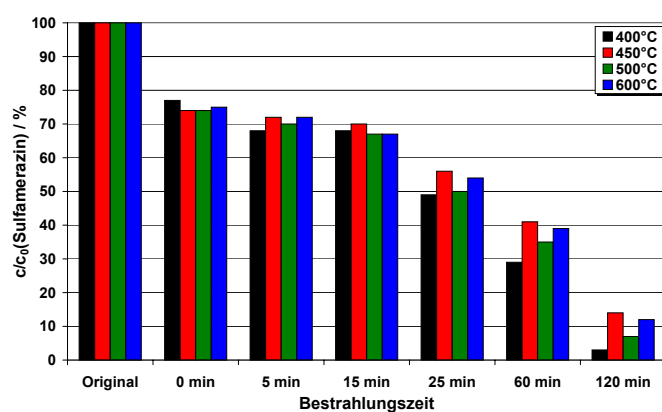


Abbildung 10.34: Photochemischer Abbau von Sulfamerazin mit Fe/Nb-bidotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

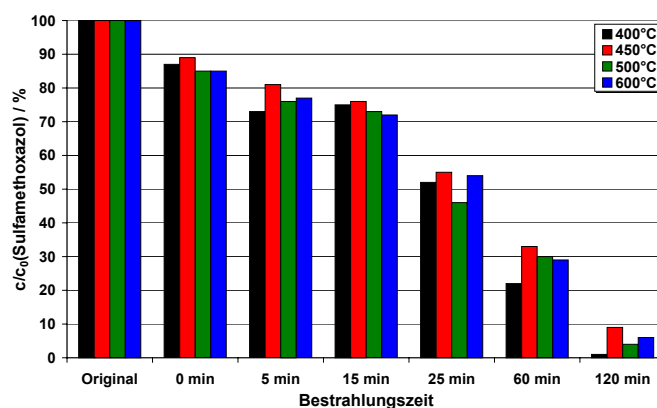


Abbildung 10.35: Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol mit Fe/Nb-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

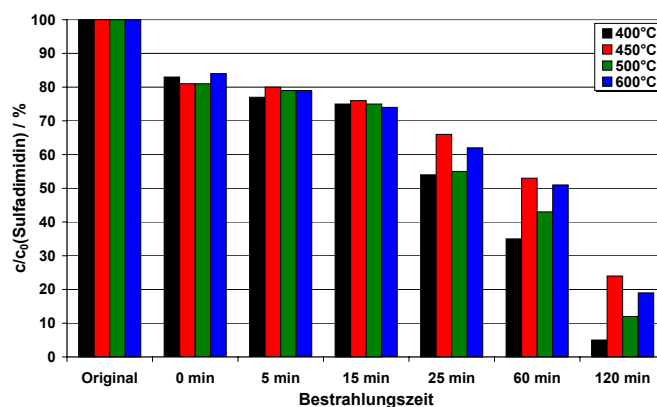


Abbildung 10.36: Photochemischer Abbau von Sulfadimidin mit Fe/Nb-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren.

Die ermittelten Abbauleistungen zeigen alle einen sehr ähnlichen Verlauf. Ein eindeutiger Einfluss der Calcinationstemperatur auf die Abbauleistung einer Katalysatorprobe kann nicht festgestellt werden. Es ist jedoch zu bemerken, dass die bei 400 °C getemperte Substanzprobe durchgängig eine der besten Abbauleistungen zeigt, was möglicherweise auf die geringfügig größere aktive Oberfläche oder die homogenere Verteilung der Dotierungselemente zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt sich bei allen Proben bereits vor Beginn der Bestrahlungszeit eine Abnahme der Konzentration im Vergleich zur Originalkonzentration der katalysatorfreien Lösung. Diese Konzentrationsabnahme ist auf Adsorptionsvorgänge der Modellsubstanz an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Der Effekt ist für die Al/Nb-dotierten Proben bei den Abbaubersuchen mit Sulfamethoxazol

besonders deutlich, was eine eindeutige Aussage der Abbauleistung dieser Probe erheblich erschwert. Allgemein lässt sich jedoch eine gute katalytische Aktivität der untersuchten Katalysatorproben mit Al/Nb-Dotierung feststellen.

Auch bei den Fe/Nb-dotierten Materialien zeigen sich bereits ohne Bestrahlung der Proben deutliche Abnahmen der Modellschubstanzkonzentrationen. Dieser durch Adsorption der Sulfonamide an der Katalysatoroberfläche bedingte Effekt ist jedoch bei den eisenhaltigen Katalysatorproben nicht so ausgeprägt wie bei den aluminiumhaltigen Substanzen. Auch für die Fe/Nb-dotierten Katalysatormaterialien kann eine durchgängig gute Abbauleistung bestimmt werden, die Resultate sind jedoch schlechter als bei den Al/Nb-dotierten Materialien.

10.6 Diskussion der Ergebnisse

Exemplarisch für monodotierte Katalysatormaterialien wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe Nb-dotierter TiO_2 -Proben dargestellt. Die Analyse der Anatasanteile der einzelnen Proben bestätigten eine Begünstigung der Anatas-Modifikation bei einer Steigerung der Dotierungselementkonzentration. Weiterhin konnte erwartungsgemäß eine Verkleinerung der mittleren Kristallitdurchmesser bei Erhöhung der Dotierungselementkonzentration beobachtet werden. Dieser Effekt lässt sich durch die vermehrte Bildung von Fehlstellen und Kristallbaufehlern durch den Einbau der Niob-Atome in das Titandioxid-Gitter erklären. Die Verkleinerung der Primärteilchen führte zu einer vergrößerten spezifischen Oberfläche S_{PD} . Diese Tendenz konnte durch Messungen der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode bestätigt werden. Bei photochemischen Abbaubersuchen konnte für die dotierten Katalysatormaterialien eine gesteigerte Abbauleistung im Vergleich zu undotierten Materialien ermittelt werden. Die genannten Ergebnisse für das Dotierungselement Niob zeigen die gleiche Tendenz wie bereits für andere Dotierungselemente beobachtete Einflüsse [224].

Für beide Versuchsreihen zu bidotierten TiO_2 -Katalysatoren konnte eine Stabilisierung der Anatasmodifikation auch bei höheren Calcinierungstemperaturen festgestellt werden. Dieser Effekt war bei den Fe/Nb-bidotierten Materialien geringfügig schwächer ausgeprägt als bei den aluminiumhaltigen Proben. Diese Ergebnisse decken sich mit den von *K. Vogelsang* im Rahmen seiner Dissertation für die monodotierten Titandioxidkatalysatoren erhaltenen Ergebnisse, nach denen alle untersuchten Dotierungselemente zu einer Stabilisierung der Anatas-Modifikation führen. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Al-monodotierten Materialien bei gleichen Tempertemperaturen geringfügig höhere Anatas-Phasenanteile zeigten als die Fe-monodotierten Katalysatoren [224]. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den hier durchgeführten Untersuchungen. Für die eisenhaltigen Proben stehen diese Begünstigungen der Anatas-Phase damit im Widerspruch zu den in von *L. Palmisano et al.* durchgeführten Untersuchungen,

nach denen eine Eisendotierung keinerlei Einfluss auf das Phasenverhältnis haben soll [246]. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Syntheseroute der dort untersuchten Proben von dem hier verwendeten Darstellungsverfahren abweicht, so dass ein Einfluss der Probenpräparation auf die Phasenanteile nicht ausgeschlossen werden kann.

Beim Vergleich der für die Katalysatorproben berechneten mittleren Kristallitgrößen zeigt sich für beide Probenreihen eine Verkleinerung der Primärteilchengröße bei steigender Dotierungselementkonzentration. Dieser Effekt ist bei den Al/Nb-bidotierten Katalysatormaterialien geringfügig stärker ausgeprägt als bei den eisenhaltigen Proben. Die Fe/Nb-dotierten Materialien zeigen gerade bei höheren Temperaturen eine deutlich höhere Kristallinität. Auch dieses Ergebnis deckt sich mit den bereits bei monodotierten Katalysatormaterialien durchgeführten Untersuchungen. So weisen Fe-monodotierte Katalysatormaterialien einen größeren Kristallitdurchmesser auf als Al-monodotierte Proben. Ein Vergleich der mittleren Kristallitdurchmesser der hier beschriebenen bidotierten Photokatalysatoren mit vergleichbaren monodotierten Proben zeigt Abbildung 10.37. Es fällt auf, dass die bidotierten Katalysatoren unter vergleichbaren Präparationbedingungen eine geringfügig kleinere Kristallitgröße aufweisen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die bidotierten Materialien immer die doppelte Dotierungselementkonzentration enthalten als die entsprechend angegebenen monodotierten Proben. Dennoch zeigen die bidotierten Proben gerade für die Al/Nb-Dotierung eine deutlich geringere mittlere Kristallitgröße als die monodotierten Proben. Dieser Effekt ist ebenfalls bei den Fe/Nb-dotierten Materialien zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für den besonders bei höheren Calcinierungstemperaturen auftretenden Unterschied zwischen den Fe/Nb- und den Al/Nb-dotierten Proben ist im unterschiedlichen Ionenradius der verwendeten Dotierungselemente zu suchen. Während Ti^{4+} mit einem Radius von 0,605 Å eine ähnliche Größe wie Fe^{3+} (0,645 Å) besitzt ist die Abweichung zum Al^{3+} (0,535 Å) deutlich ausgeprägter. Durch den Einbau der Aluminium-Ionen in den TiO_2 -Kristallverband wird das Wirtsgitter somit größeren Deformationen unterworfen als durch Verwendung von Eisen-Ionen. Durch die so erzeugten Kristallbaufehler nimmt die Kristallinität der Probe und damit der mittlere Kristalldurchmesser ab.

Die Tendenzen für die mittlere Kristallitgröße lassen sich direkt auf die aus den Röntgenpulverdaten berechneten spezifischen Oberflächen S_{PD} übertragen. Für die nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen ergeben sich ähnliche Resultate. Die ermittelten spezifischen Oberflächen sind für die Al/Nb-dotierten Proben wiederum geringfügig größer als die für die eisenhaltigen Proben bestimmten Werte. Dieser Effekt ist bei höheren Dotierungselementkonzentrationen und höheren Calcinierungstemperaturen besonders deutlich. Eine vergleichende Darstellung der für mono- und bidotierte Katalysatoren ermittelten spezifischen Oberflächen ist in Abbildung 10.38 dargestellt. Allgemein ist zu be-

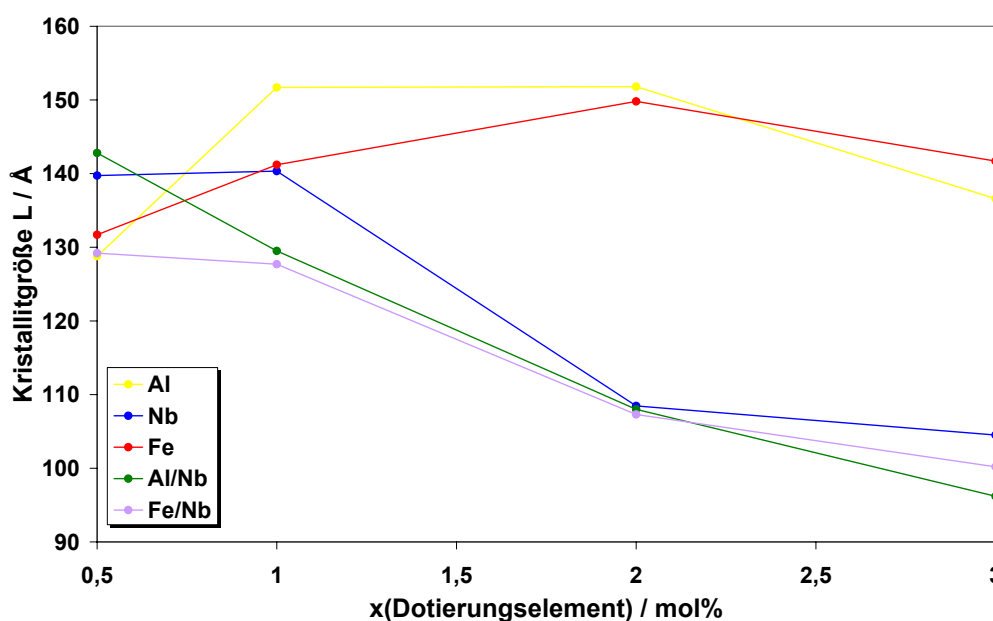


Abbildung 10.37: Vergleich der Kristallitdurchmesser mono- und bidotierter Photokatalysatoren. Dargestellt sind die Werte der bei 400 °C calcinierten Proben. Die Werte der monodotierten Katalysatoren wurden [224] entnommen.

obachten, dass die spezifische Oberfläche nach der BET-Methode mit steigender Dotierungselementkonzentration kontinuierlich ansteigt. Dieser Effekt ist bereits von den monodotierten Proben bekannt und widerspricht den von *L. Palmisano et al.* beschriebenen Ergebnissen, nach denen die Oberfläche ab einer Konzentration von 0,5% Fe wieder leicht abnimmt [246]. Da *L. Palmisano et al.* eine andere Synthesemethode für die Katalysatormaterialien benutzt haben, kann der Unterschied der BET-Oberfläche auch hierdurch begründet sein.

Der aus den beiden spezifischen Oberflächen S_{PD} und S_{BET} ermittelte Aggregationsgrad ist für alle untersuchten Proben annähernd identisch. Eine Steigerung der Calciniertemperatur der Proben bewirkt also lediglich eine Vergrößerung der Kristallite nicht aber eine Verstärkung der Aggregation.

Zu dem für Absorptionsvorgänge nutzbaren Wellenlängenbereich ist anzumerken, dass auch für die bidotierten Materialien die absorbierten Wellenlängen in Richtung kleinerer Werte verschoben ist, was eine ungünstigere Ausnutzung des natürlichen Sonnenspektrums bedeuten würde. Dieser Effekt konnte schon bei den monodotierten Katalysatormaterialien beobachtet werden.

Mit Hilfe von photochemischen Abbauprobungen mit einem Teil der synthetisierten Proben konnte den bidotierten Materialien eine gute Abbauleistung auch biologisch schwer abbaubarer Substanzen zugeschrieben werden. Die durch-

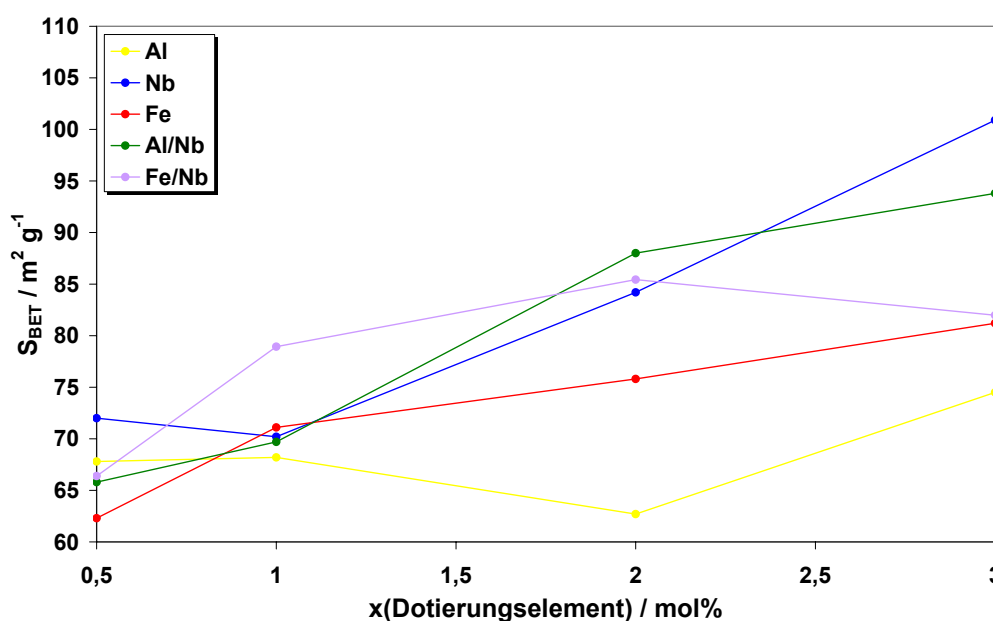


Abbildung 10.38: Vergleich der spezifischen Oberfläche S_{BET} mono- und bidotierter Photokatalysatoren. Dargestellt sind die Werte der bei 400 °C calcinierten Proben. Die Werte der monodotierten Katalysatoren wurden [224] entnommen.

geführten Versuche zum Abbau von Sulfonamiden zeigen für die Al/Nb-dotierten Katalysatormaterialien deutlich höhere Abbauleistungen als für die eisenhaltigen Proben. Dieses Ergebnis deckt sich mit den früher ermittelten Abbauleistungen der monodotierten TiO_2 -Photokatalysatoren, nach denen die Aktivität Al-dotierter Proben über der von Fe-dotierten Proben lag [224]. Inwieweit die bidotierten Katalysatormaterialien katalytisch aktiver als die mono-dotierten sind, kann aufgrund der nicht vergleichbaren Messwerte nicht eindeutig festgestellt werden. Auffällig ist jedoch die Tatsache, dass die Abbauleistung der untersuchten Systeme nur in sehr geringem Maße von der aktiven Oberfläche S_{BET} abzuhängen scheint. Zwar wurden für die bei 400 °C calcinierten Proben meist marginal bessere Abbauleistungen detektiert, die Unterschiede waren jedoch deutlich geringer als bei der Auswertung der zugehörigen BET-Oberflächen zu erwarten.

Alle bestimmten Kenngrößen der bidotierten Katalysatoren lagen in dem schon von den monodotierten Materialien bekannten Größenordnungsbereich. Ein synergetischer Effekt der beiden Dotierungselemente konnte nicht festgestellt werden.

11 Variationen der Präparationsmethode

Die in der Literatur beschriebenen TiO_2 -Photokatalysatoren zeigen relativ große Unterschiede hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie Oberflächengröße und -beschaffenheit, Primärteilchengröße oder Phasenanteil. Weiterhin bestehen Unterschiede in der photokatalytischen Effizienz der Materialien. Neben einem deutlichen Einfluss der Calcinierungstemperatur zeigen sich auch signifikante Änderungen der Katalysatoreigenschaften bei unterschiedlichen Syntheserouten und Precursor-Substanzen. In den folgenden Abschnitten werden einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Variation der Synthesemethode zusammengefasst. Die charakterisierten Syntheserouten umfassen hierbei die Synthese aus ethanolischen Lösungen unter Verwendung geeigneter Templatmoleküle und die Darstellung von TiO_2 aus wässrigen Lösungen mit Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden mit den im vorherigen Abschnitt für die Synthese von TiO_2 aus ethanolischen Lösungen verglichen. Bei den durchgeführten Experimenten wurden deshalb zeitgleich Dotierungselemente verwendet, um einerseits eine Vergleichbarkeit mit den zuvor beschriebenen Versuchsreihen zu gewährleisten und andererseits die Möglichkeit einer Dotierung für die beschriebene Syntheseroute zu untersuchen.

11.1 Synthesemethoden

11.1.1 Lösungsmittelzusätze in ethanolischen Lösungen

Zum dirigierenden Einfluss verschiedener Templatmoleküle auf die Oberflächenbeschaffenheit und -größe oxidischer Werkstoffe existieren diverse Untersuchungen. Hierbei umfasst das Spektrum der strukturierten Materialien neben Silikaten und verschiedenen Übergangsmetalloxiden in der jüngeren Vergangenheit auch verstärkt Titandioxid. Grundlegende Untersuchungen beschäftigen sich hierbei mit dem dirigierenden Einfluss verschiedener Precursor-Substanzen oder des verwendeten Lösungsmittels [267, 268]. In diesem Zusammenhang erfolgte weiterhin eine nähere Charakterisierung intermediär gebildeter Metalloxid-alkoxide [269, 270]. Als eine der bekanntesten Gruppen micro- und mesoporöser Ma-

Tabelle 11.1: Ermittelte Kenngrößen einiger mit unterschiedlichen Lösungsmittelzusätzen dargestellten TiO_2 -Photokatalysatoren. L bezeichnet den mittleren Kristalldurchmesser nach der Scherrer-Gleichung, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche und S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche. Alle Katalysatorproben wurden bei 400 °C calciniert.

Lösungsmittelzusatz	x_{Anatas} [%]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$
ohne Zusatz	100	158,2	89,2	24,4	3,67
Diethanolamin	100	144,5	97,7	49,6	1,97
Dodecylamin	100	143,2	98,6	34,3	2,87
Acetylaceton	100	135,0	104,5	51,5	2,03
Diethanolamin + Dodecylamin	100	116,6	121,0	81,8	1,48
Diethanolamin + Dodecanol	100	123,4	114,4	74,5	1,54
Diethanolamin + Acetylaceton	100	130,3	108,3	43,8	2,47

terialien sind modifizierte Alumosilikate wie beispielsweise MCM-41 zu nennen, bei deren Synthese langkettige Trimethylammonium-Verbindungen als strukturdirigierendes Element eingesetzt werden. Abhängig von der Länge des organischen Rests lassen sich so Porendurchmesser zwischen 15 Å und mehr als 100 Å einstellen [271, 272]. Als strukturdirigierende Reagenzien finden weiterhin Polystyrole [273], Tenside [274], langkettige Carbonsäuren [275] oder Acetylaceton [276] Verwendung. Als meistverwendete Reagenzien haben sich jedoch in der letzten Zeit langkettige Alkylamine oder -phosphate durchgesetzt [277–281].

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden die Lösungsmittelzusätze Diethanolamin, Dodecylamin, Acetylaceton sowie Kombinationen der genannten Substanzen eingesetzt. Für die Synthese wurde jeweils 21,3 g (0,075 mol) Titan(IV)-isopropanolat (98%, Chempur) in 100 mL absolutiertem Ethanol gelöst. Danach wurde eine zum $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ äquimolare Menge des entsprechenden Lösungsmittelzusatzes zugegeben und eine Stunde lang gerührt. Bei Kombinationen zweier Lösungsmittelzusätze kam pro Substanz die halbe Stoffmenge zum Einsatz. Nach langsamer Zugabe von 1,35 mL dest. Wasser wurde die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wurde bei 400 °C für 15 Stunden calciniert. Die synthetisierten Katalysatorproben wurden mit TiO_2 -Proben verglichen, die ohne Zugabe einer strukturdirigierenden Verbindung dargestellt wurden. Ausgewählte Kenngrößen einiger der auf diese Weise erzeugten Katalysatormaterialien sind in Tabelle 11.1 gegenübergestellt.

Eine Analyse der so erhaltenen Daten zeigt, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen kein Einfluss des Lösungsmittelzusatzes auf das Phasenverhältnis

zu beobachten ist. Je nach Lösungsvermittler lässt sich jedoch eine deutlicher Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Probe erkennen. Dieser Trend spiegelt sich sowohl in der inneren Oberflächengröße S_{PD} als auch in der kontaktierbaren Oberfläche S_{BET} wieder, jedoch sind die Auswirkungen auf die beiden Oberflächengrößen unterschiedlich stark. Hierdurch ergibt sich für die einzelnen Proben ein jeweils deutlich unterschiedlicher Aggregationsgrad. Man erkennt, dass Diethanolamin von den gewählten Substanzen am wirkungsvollsten die Aggregation verhindert, wobei dieser Effekt durch den Zusatz von langkettigen Molekülen scheinbar noch verstärkt wird. Es zeigt sich weiterhin, dass alle untersuchten Lösungszusätze einen mindernden Einfluss auf die Aggregation der Probe haben. Außerdem gelingt es durch Zusatzgemische aus Diethanolamin und Dodecylamin bzw. Dodecanol besonders wirkungsvoll, die mittlere Kristallgröße der Primärteilchen zu verringern.

Im Verlauf weiterer Voruntersuchungen zu verschiedenen Lösungsmittelzusätzen wurde auch die Verwendbarkeit von Zuckermolekülen als mögliche Template bei der TiO_2 -Synthese untersucht. Kohlenhydrate sind in der Literatur hinsichtlich ihres dirigierenden Einflusses bei der Darstellung von Photokatalysator-Materialien bisher nicht beschrieben. Ein Zuckerzusatz sollte bei der Synthese von TiO_2 aus Titanisopropanolat durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen einen dirigierenden Einfluss auf das gebildete Produkt haben. Leider besitzen die meisten komplexeren Kohlenhydrate in Ethanol nur eine geringe Löslichkeit, so dass die Voruntersuchungen unter Verwendung von Fructose durchgeführt wurden. Um eine gute Vergleichbarkeit mit den im letzten Kapitel beschriebenen, dotierten Katalysatormaterialien zu gewährleisten, wurden die Proben zusätzlich im Konzentrationsbereich zwischen 0,5% und 3,0% mit Niob dotiert. Zur Synthese wurden 60,0 g (0,21 mol) $Ti(O^iPr)_4$ (98%, Chempur) in einer Mischung aus 150 mL absolutem Ethanol und 22,1 g (0,21 mol) Diethanolamin (p.a., Chempur) gelöst. Als Dotierungssubstanz wurde $NbCl_5$ verwendet, dass unter Schutzgasatmosphäre eingewogen wurde. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Dotierungssubstanz wurden der Mischung 1,0 g Fructose zugesetzt und bis zur vollständigen Lösung gerührt. Die Lösung verfärbte sich hierbei tiefrot, was auf die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Metallzentren und Zuckermolekülen hindeutet. Nach der vollständigen Lösung aller Komponenten wurden der Mischung 3,75 mL (0,21 mol) Wasser tropfenweise über eine Spritze zugegeben. Die Zudosierung erfolgte dabei so langsam, dass kein Niederschlag gebildet wurde. Abschließend wurde das Präparat im Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene orange-gelbe Rohprodukt wurde bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C innerhalb von 15 Stunden calciniert. Die für die Katalysatorproben im Rahmen dieser Versuchsreihe ermittelten Kenngrößen sind in Tabelle 11.2 zusammengefasst.

Ein Vergleich der ermittelten Kenngrößen mit den für die Nb-dotierten Ka-

Tabelle 11.2: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher TiO_2 -Photokatalysatoren mit Niobdotierung bei der Synthese mit Fructose als Lösungszusatz. H kennzeichnet die Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatasphase im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche, S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche und λ_R die Wellenlänge des Wendepunktes der Kurve der diffusen optischen Reflexion. Die mit * gekennzeichneten Werte ergeben sich als Summe aus Anatas- und Rutilphase entsprechend des bestimmten Phasenanteils.

x(Nb) [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$	λ_R [nm]
0,5	400	100	0,677	125,7	112,3	68,9	1,63	372
0,5	450	100	0,517	164,7	85,7	49,2	1,74	407
0,5	500	94	0,342	248,5	56,8	27,2	2,09	398
0,5	600	26	0,187	659,9*	22,3*	5,0	4,46	407
1,0	400	99	0,328	259,1	54,5	62,6	0,87	373
1,0	450	100	0,586	145,2	97,1	59,1	1,65	377
1,0	500	100	0,523	162,8	86,7	54,5	1,59	377
1,0	600	98	0,278	305,7	46,2	31,8	1,45	376
2,0	400	100	0,783	110,3	128,0	79,0	1,62	374
2,0	450	100	0,736	115,6	122,1	72,2	1,69	375
2,0	500	100	0,632	134,6	104,9	63,6	1,65	379
2,0	600	100	0,377	225,9	62,5	38,9	1,61	379
3,0	400	100	0,844	100,8	139,9	88,1	1,59	374
3,0	450	100	0,805	105,7	133,6	76,4	1,75	374
3,0	500	100	0,723	117,8	119,8	71,0	1,65	381
3,0	600	60	0,390	284,8*	53,5*	43,1	1,24	383

talysatormaterialien ohne Fructosezusatz ermittelten Werten (vgl. Tabelle 10.1 auf Seite 190) belegt einen negativen Einfluss des Lösungsmittelzusatzes auf die Katalysatoreigenschaften. Exemplarisch sind in Abbildung 11.1 die für die beiden Versuchsreihen nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen gegenübergestellt. Hierbei liegen die Oberflächengrößen der Fructose-freien Katalysatormaterialien nahezu in allen Fällen über den Größen der Katalysatoren mit Fructosezusatz. Entsprechende negative Auswirkungen auf die Katalysatoreigenschaften sind auch für die weiteren Kenngrößen zu beobachten, so dass für die unter Verwendung von Fructose dargestellten Materialien eine verminderte katalytische Aktivität zu erwarten ist. Die Verwendung von Kohlenhydraten als Templatmoleküle bei der TiO_2 -Synthese erscheint aus diesen Gründen nicht vorteilhaft.

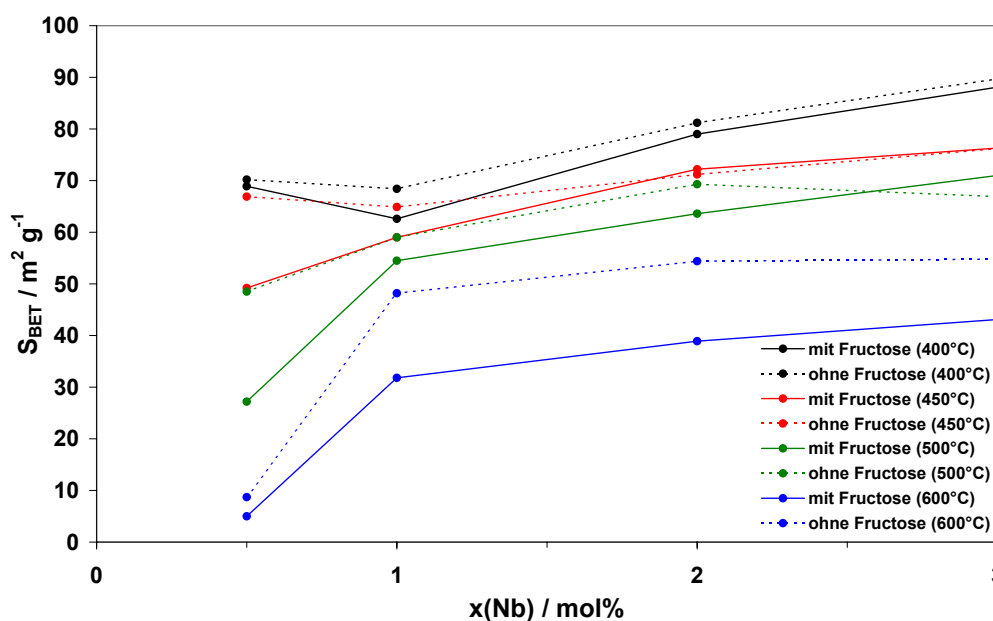


Abbildung 11.1: Spezifische Oberfläche S_{BET} von Nb-dotierten Photokatalysatoren bei der Synthese mit und ohne Fructose-Zusatz in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

Da sich im Rahmen der Voruntersuchungen vor Allem langkettige organische Moleküle mit polarer Kopfgruppe als wirkungsvolle Lösungsmittelzusätze erwiesen haben, wurden im Folgenden weitere Untersuchungen zum Einfluss einer Dodecylamin-Zugabe bei der Synthese von Titandioxid-Photokatalysatoren untersucht. Um eine gute Vergleichbarkeit mit zuvor durchgeführten Versuchsreihen zu gewährleisten, wurde eine Bidotierung mit den Elementen Aluminium und Niob für die Experimente gewählt. Die Synthese der Katalysatoren erfolgte entsprechend der in Abschnitt 10.2 angegebenen Route in ethanolischer Lösung. Als Dotierungsverbindungen kamen Niob(V)-chlorid und Aluminium(III)-tri-sec-Butanolat zum Einsatz. Jeder Probe wurde eine Menge Dodecylamin zugegeben, die einem Sechstel der verwendeten Stoffmenge der Metallatome (Titan und Dotierungselemente) entsprach. Die nach dem Eindampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukte wurden bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C calciniert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe werden in Abschnitt 11.2 diskutiert und mit den Kenngrößen der aus wässrigen Lösungen präparierten Katalysatorproben verglichen.

11.1.2 Synthese aus wässrigen Lösungsmitteln

Die meisten in der Literatur beschriebenen Synthesen für Titandioxid-Photokatalysatoren machen sich die Hydrolyse oder Zersetzung verschiedener Titan(IV)-alkoholate zu Nutze. Hierbei basieren viele Verfahren auf der kontrollierten Hydrolyse der Alkoholate durch Zugabe definierter Mengen Wasser oder verdünnter Säuren [282–284]. Speziellere Arbeiten beschreiben kontinuierliche Verfahren der Hydrolyse [285], Variationen der Reaktionstemperatur [286] oder die hydrothermale Nachbehandlung des Rohproduktes [287]. Andere Synthesen nutzen die thermische Zersetzung der Alkoholate [288], die Umsetzung der Alkoholate mit oxidativen Reagenzien [289] oder die Synthese von Titandioxidmaterialien aus wässrigen Lösungen unter Verwendung von Sol-Gel-Methoden [290].

Neben den im letzten Abschnitt beschriebenen Synthesen unter Verwendung ethanolischer Lösungen wurde im Rahmen dieser Untersuchungen ebenfalls eine Syntheseroute der Sol-Gel-Chemie ausgehend von wässrigen Lösungen untersucht. Als Ausgangsverbindung dieses Reaktionsweges diente Titanoxysulfat-Hydrat (p.a., Riedel de Haën). Der Wassergehalt dieser Verbindung wurde im Vorfeld der Versuche mit 4,25 pro Stoffmengenäquivalent Titan bestimmt, so dass sich die Summenformel $\text{TiOSO}_4 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ ergibt. Die Analyse erfolgte hierbei gravimetrisch über die Bestimmung des Titangehalts als Titandioxid.

In Anlehnung an die zuvor beschriebenen Dotierungsexperimente wurden bei der Synthese aus wässrigen Lösungen Al/Nb-bidotierte Proben dargestellt. Zur Synthese der Katalysatoren wurden 50,0 g (0,21 mol) $\text{TiOSO}_4 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ in 250 mL dest. Wasser gegeben und gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurden 80 mL 25%ige Ammoniak-Lösung zugegeben und der entstandene Niederschlag in einer Nutsche gesammelt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die Fällung wurde auf Vollständigkeit überprüft und der Niederschlag in 120 mL 40%iger Salpetersäure gelöst. Nach vollständiger Lösung wurden die entsprechenden Mengen der Dotierungsverbindungen Niob(V)-chlorid und Aluminium(III)-methanolat zugegeben, die zuvor unter Schutzgas eingewogen wurden. Daraufhin wurden 15,0 g (7,5 mmol) Polyethylenglykol 2000 (p.a., Fluka) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde einmalig bis zum Sieden erhitzt und eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wurde die Suspension im Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft und Fraktionen des so erhaltene Rohprodukt bei 500 °C, 600 °C und 700 °C 15 Stunden lang getempert. Niedrigere Calcinierungstemperaturen wurden nicht verwendet, da bei diesen in vielen Fällen eine nur unvollständige Entfernung des Kohlenstoffs aus den Katalysatorproben beobachtet wurde.

Tabelle 11.3: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher TiO_2 -Photokatalysatoren mit Aluminium- und Niobdotierung bei der Synthese mit Dodecylamin als Lösungszusatz. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche, S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche und λ_R die Wellenlänge des Wendepunktes der Kurve der diffusen optischen Reflexion.

$x(\text{Al,Nb})$ [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$	λ_R [nm]
0,5	400	100	0,646	131,7	107,2	75,6	1,42	368
0,5	450	100	0,614	138,0	101,9	66,5	1,53	385
0,5	500	100	0,498	170,8	82,6	54,4	1,52	386
0,5	600	70	0,228	373,6	37,8	16,2	2,34	402
1,0	400	100	0,586	145,3	97,1	69,8	1,39	364
1,0	450	100	0,576	147,7	95,5	63,5	1,49	376
1,0	500	100	0,582	146,2	96,5	63,3	1,52	381
1,0	600	100	0,431	197,4	71,5	49,3	1,45	382
2,0	400	100	0,686	124,0	113,8	85,8	1,33	376
2,0	450	100	0,679	125,4	112,6	76,5	1,47	377
2,0	500	100	0,681	125,0	112,9	80,0	1,41	377
2,0	600	100	0,557	135,1	104,5	61,9	1,45	381
3,0	400	100	0,810	105,0	134,4	99,8	1,35	375
3,0	450	100	0,782	108,8	129,8	85,3	1,52	378
3,0	500	100	0,800	106,4	132,6	89,3	2,34	380
3,0	600	100	0,630	135,1	104,5	66,7	1,57	383

11.2 Experimentelle Ergebnisse

Für die Katalysatorproben der Versuchsreihe zur Synthese aus ethanolischen Lösungen bei gleichzeitiger Verwendung von Dodecylamin wurden die in Tabelle 11.3 ermittelten Kenngrößen bestimmt. Eine entsprechende Übersicht der Katalysatoreigenschaften ist in Tabelle 11.4 für die nach der Sol-Gel-Methode dargestellten TiO_2 -Proben gezeigt.

Die aus ethanolischen Lösungen dargestellten Proben weisen ähnlich wie schon die ohne Lösungsmittelzusatz präparierten Substanzen auch bei höheren Temperaturen einen hohen Anatasphasenanteil auf. Erst bei Calciniertemperaturen von 600 °C und einer geringen Dotierungselementkonzentration zeigt die Probe ein vermehrtes Auftreten der Rutilmodifikation. Ähnliches lässt sich für die Katalysatormaterialien aus wässrigen Lösungsmitteln beobachten, wobei der Phasenanteil der Anatas-Modifikation erwartungsgemäß mit steigen-

Tabelle 11.4: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher aus wässrigen Lösungen präparierter TiO_2 -Photokatalysatoren mit Aluminium- und Niobdotierung. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche und S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche. Die mit * gekennzeichneten Werte ergeben sich als Summe aus Anatas- und Rutilphase entsprechend des bestimmten Phasenanteils.

x(Al,Nb) [mol%]	T_T [°C]	x_{Anatas} [%]	H [°2 θ]	L [Å]	S_{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$
0,0	500	100	0,803	106,0	133,1	75,7	1,76
0,0	600	97	0,279	305,4	46,2	17,9	2,58
0,0	700	81	0,149	572,8	24,6*	9,5	2,59
0,5	500	100	0,605	140,6	100,4	45,6	2,20
0,5	600	100	0,341	249,6	56,5	21,1	2,67
0,5	700	98	0,169	505,0	27,9	7,7	3,62
1,0	500	100	0,835	101,9	138,5	68,9	2,01
1,0	600	100	0,307	277,4	50,9	28,5	1,78
1,0	700	100	0,232	366,2	38,5	13,6	2,83
2,0	500	100	0,611	139,2	101,4	49,6	2,04
2,0	600	100	0,507	167,7	84,2	51,5	1,63
2,0	700	96	0,281	303,1	46,6	10,3	4,52
3,0	500	100	0,694	122,5	115,2	77,1	1,49
3,0	600	100	0,563	151,3	93,3	48,7	1,91
3,0	700	98	0,289	294,7	47,9	25,6	1,87
5,0	500	100	0,625	136,2	103,6	68,4	1,52
5,0	600	44	0,384	221,5	39,8*	10,4	3,83
5,0	700	88	0,321	265,4	53,2*	11,1	4,79

der Calcinierungstemperatur abfällt. Während er bei 500°C noch in allen Proben bei 100% liegt, zeigen sich bei höheren Temperaturen vor Allem für die dotierungsfreien Materialien und die Proben mit hohen Dotierungskonzentrationen deutliche Anteile der Rutilmodifikation. Diese Tatsache unterstreicht den stabilisierenden Einfluss einer Dotierung, zeigt aber auch, dass für die hier untersuchten Präparate eine zu hohe Dotierungskonzentration mindernde Einflüsse auf den Anatas-Gehalt haben kann.

Die mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmten mittleren Kristallitgrößen der Proben sind in den Abbildungen 11.2 und 11.3 dargestellt. Auf die Darstellung der Versuche mit einer Calcinierungstemperatur von 450 °C wurde hierbei bei den ethanolischen Lösungen aus Gründen der Übersicht verzichtet. Für die Katalysatorproben mit Dodecylaminzusatz ergibt sich ein qualitativ

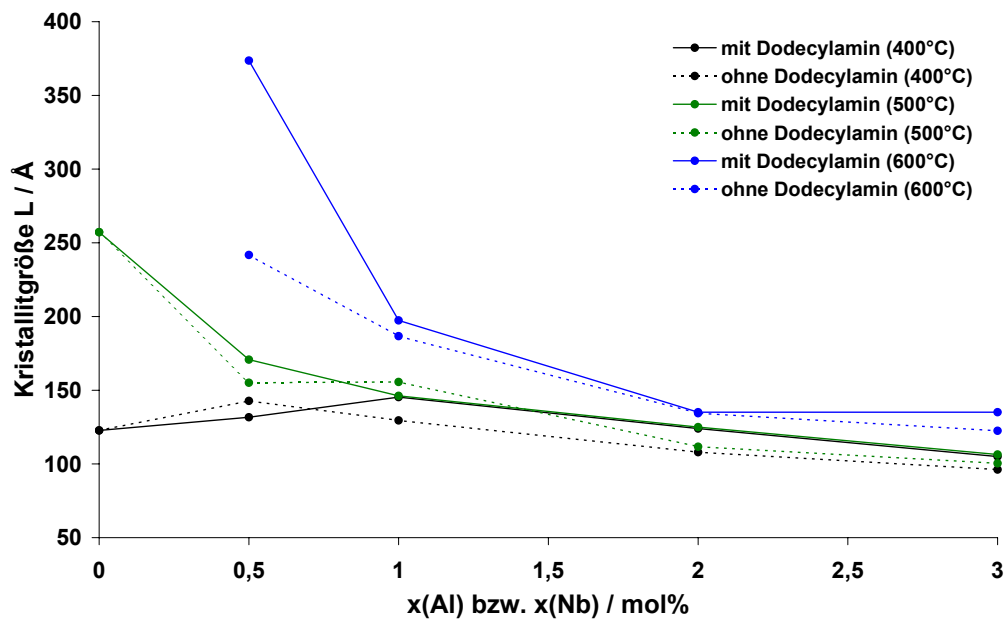


Abbildung 11.2: Durchschnittliche Kristallitgröße L in Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren bei der Synthese mit und ohne Dodecylamin-Zusatz in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Tempertemperatur.

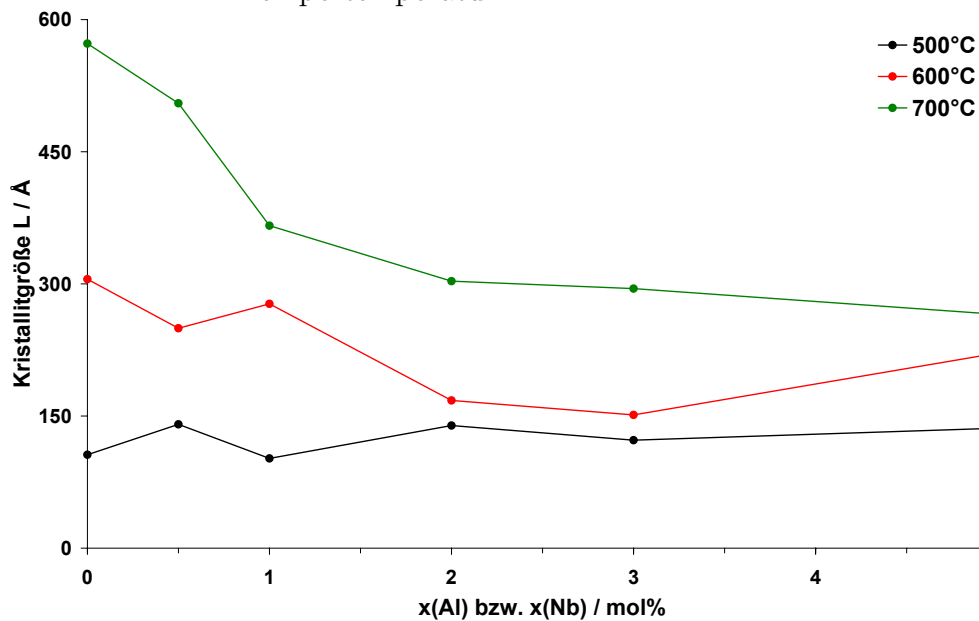


Abbildung 11.3: Durchschnittliche Kristallitgröße L in Al/Nb-bidotierten Photokatalysatoren bei der alternativen Synthese aus wässriger Lösung in Abhängigkeit der Dotierungselementkonzentration und der Tempertemperatur.

ähnlicher Verlauf wie für die Al/Nb-bidotierten Katalysatoren ohne Templat-Zugabe, jedoch weisen die mit dem Lösungsmittelzusatz behandelten Proben eine geringfügig höhere Kristallitgröße auf, als die zusatzfreien Materialien. Die Kristallinität der Proben steigt erwartungsgemäß mit steigender Tempertemperatur an.

Bei den Proben aus wässrigen Lösungen lässt sich vor Allem bei den bei 700 °C getemperten Proben der vermindernde Einfluss hoher Dotierungselementkonzentrationen auf die Kristallinität der Probe erkennen. Dieser auf Kristalldefekte und Baufehler durch die Dotierungselementatome zurückzuführende Effekt ist bei den bei 600 °C behandelten Proben nicht so stark ausgeprägt. Bei einer Calciniertemperatur von 500 °C scheint die Dotierungskonzentration keinen Einfluss auf die mittlere Kristallitgröße zu haben. Allgemein ist festzuhalten, dass die Kristallite der aus wässrigen Lösungen präparierten Materialien geringfügig kleiner sind als die der aus ethanolischen Lösungen synthetisierten Proben.

Bei den aus Röntgenpulverdaten berechneten spezifischen Oberflächengrößen ergibt sich für die Proben aus ethanolischen Lösungen eine ähnliche Tendenz wie schon bei den mittleren Kristallitgrößen. Zum Vergleich sind in Abbildung 11.4 die aus Röntgendaten berechneten Oberflächengrößen für die jeweils bei 400 °C bis 500 °C getemperten Proben mit und ohne Lösungsmittelzusatz gegenübergestellt. Vor Allem für höhere Dotierungselementkonzentrationen zeigt sich deutlich, dass die bei der Synthese mit Dodecylamin-Zusatz die spezifische Oberfläche S_{PD} gegenüber zusatzfreien Proben verkleinert wird. Eine entsprechende vergleichende Abbildung für die nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen ist in Abbildung 11.5 dargestellt. Hierbei ergibt sich, dass die Zusammenhänge für die mit Röntgenmethoden bestimmten spezifischen Oberflächen nicht auf die BET-Oberflächen übertragbar sind. Die Abweichungen der spezifischen Oberflächen für die Proben mit und ohne Lösungsmittelzusatz fallen deutlich geringer aus, als dies eine Betrachtung der Oberflächen S_{PD} vermuten lässt. Weiterhin zeigen sich für einige Proben mit Dodecylamin nach der BET-Methode deutlich größere Oberflächen als für entsprechende Proben ohne Dodecylamin. Dies wird vor Allem bei höheren Calciniertemperaturen (500 °C) deutlich. Auf eine entsprechende Gegenüberstellung der bei 600 °C calcinierten Probenmaterialien muss leider verzichtet werden, da die entsprechenden Proben aufgrund unterschiedlicher Anatas/Rutil-Verhältnisse nicht direkt vergleichbar sind.

Die spezifischen Oberflächengrößen S_{PD} und S_{BET} der Probensubstanzen aus wässriger Lösung sind in Abbildung 11.6 gegenüber gestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass sich eine Dotierungselementkonzentration von 3% besonders vorteilhaft auf die erhaltenen Oberflächengrößen auswirkt. Die Kurven der BET-Oberflächen und der Oberflächen S_{PD} zeigen jeweils einen sehr ähnlichen Verlauf, wobei die Werte der BET-Oberflächen erwartungsgemäß unterhalb der aus Röntgenpulverdaten berechneten Werte liegen. Die beobachteten Werte für die

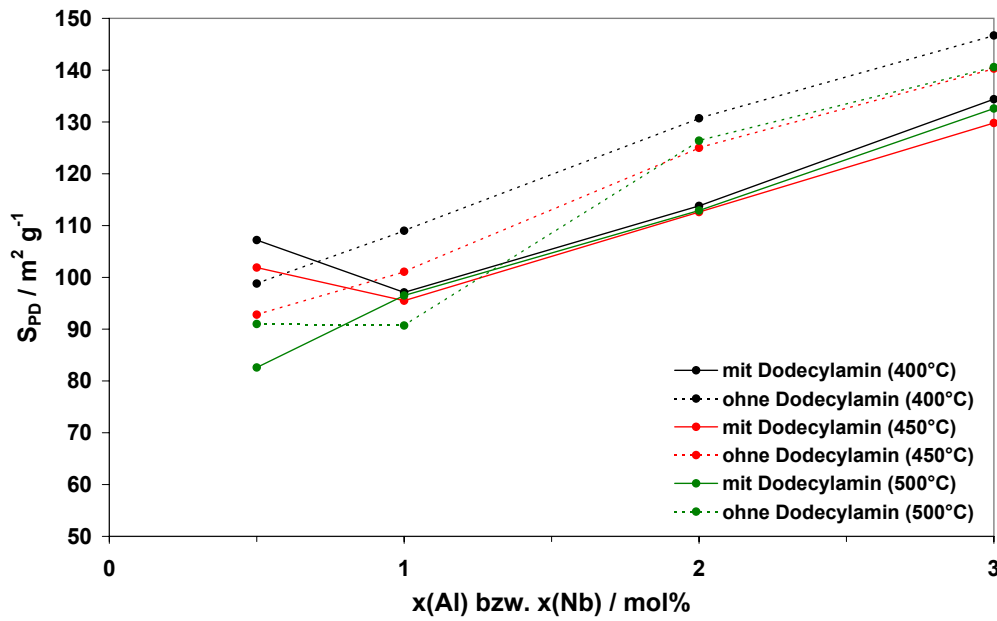


Abbildung 11.4: Spezifische Oberfläche S_{PD} von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren bei der Synthese mit und ohne Dodecylamin-Zusatz in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

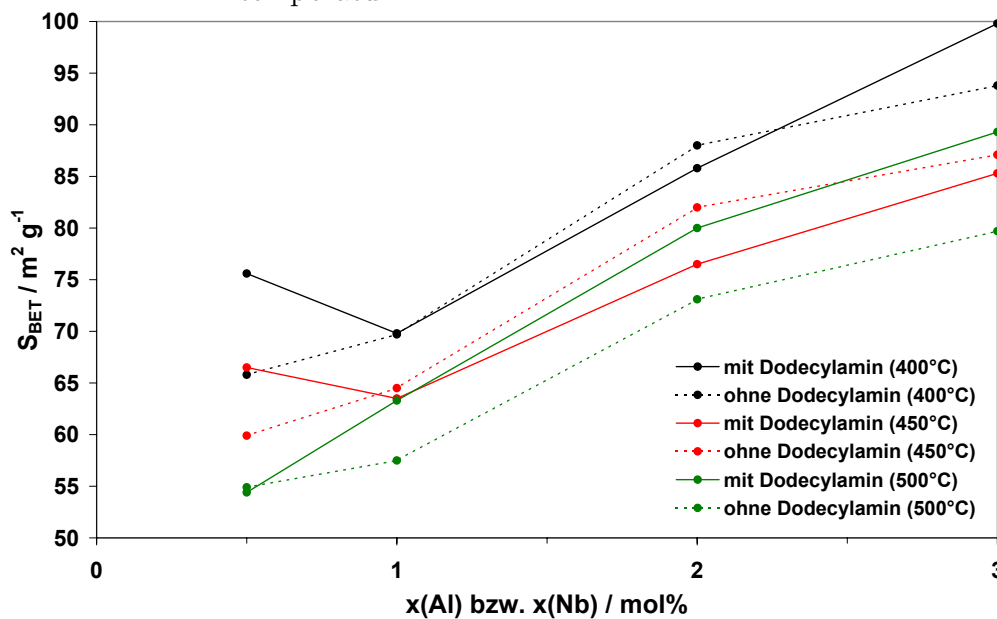


Abbildung 11.5: Spezifische Oberfläche S_{BET} von Al/Nb-dotierten Photokatalysatoren bei der Synthese mit und ohne Dodecylamin-Zusatz in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration und der Temperatur.

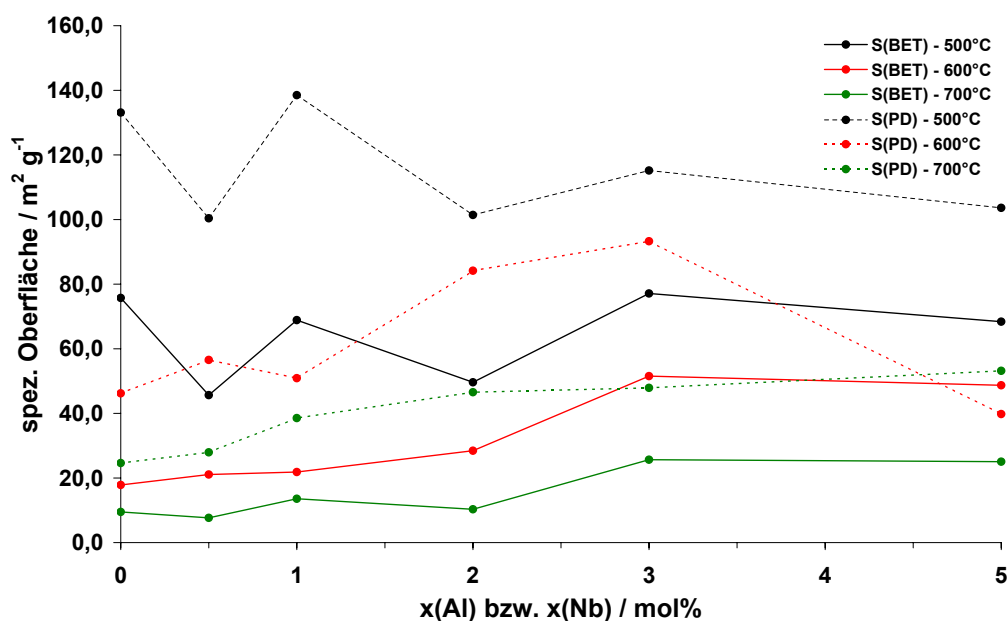


Abbildung 11.6: Spezifische Oberfläche S_{PD} und S_{BET} von Al/Nb-bidotierten Photokatalysatoren bei der alternativen Synthese aus wässriger Lösung in Abhängigkeit der Dotierungselementkonzentration und der Calcinierungstemperatur.

spezifischen Oberflächen liegen etwa im Bereich der für die aus ethanolischen Lösungen präparierten Probensubstanzen.

Da vor allem im Bereich der Voruntersuchungen zur Präparation aus wässrigen Lösungen deutliche Steigerungen der BET-Oberflächen beobachtet werden konnten, ist davon auszugehen, dass die Syntheseroute einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften hat. Aus diesem Grund wurden im Folgenden einzelne Zwischenprodukte der Synthese mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden 29,0 g (0,12 mol) $\text{TiOSO}_4 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a., Riedel de Haën) in 150 mL dest. Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 40 mL 25%ige Ammoniak-Lösung zugegeben. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Eine kleine Probe dieses Feststoffs wird bei 100 °C im Membranpumpenvakuum getrocknet (**Probe 1**). Der restliche Feststoff wird in 80 mL 40%iger Salpetersäure gelöst. Der klaren Lösung werden 10 g (5 mmol) Polyethylenglykol 2000 (p.a., Fluka) zugegeben, die zuvor in 50 mL dest. Wasser gelöst wurden. Das so präparierte Sol wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am darauffolgenden Tag wurde die Lösung zur Gelbildung auf 65 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Hälfte der Lösung im Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der zurück-

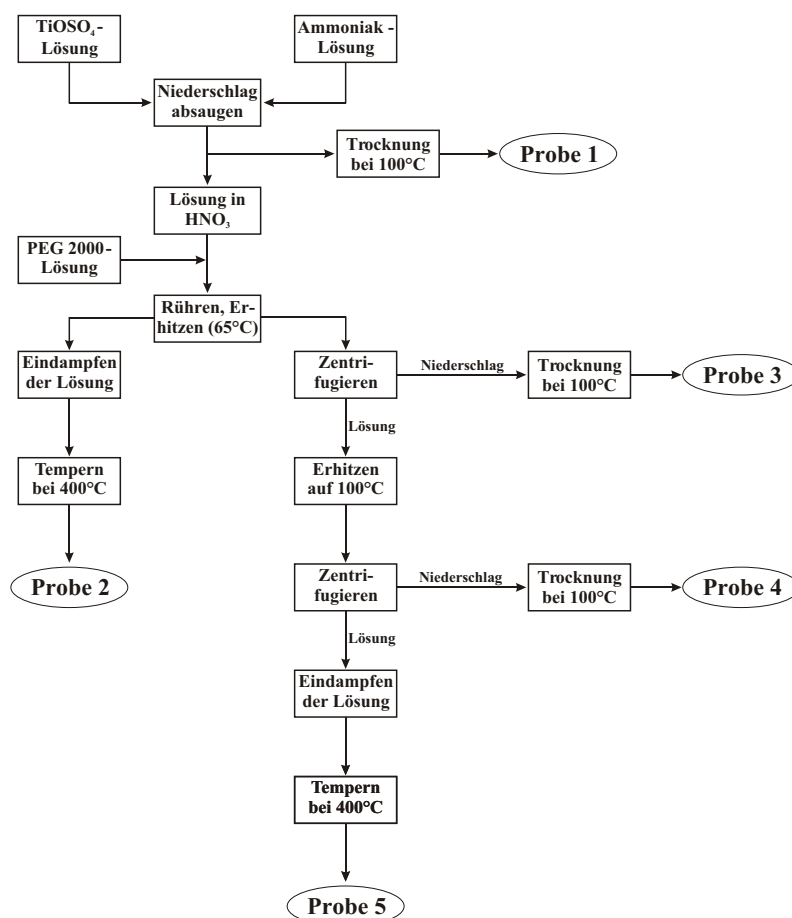


Abbildung 11.7: Syntheseroute der Proben 1-5 für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

gebliebene Feststoff wurde 15 °C Stunden lang bei 400°C an Luft getempert (**Probe 2**). Die zweite Hälfte des Gels wurde zur Abtrennung des Feststoffs zentrifugiert. Der abgetrennte Niederschlag wurde daraufhin im Membranpumpenvakuum über Nacht bei 100 °C getrocknet (**Probe 3**). Die Restlösung wurde nach dem Zentrifugieren auf 100 °C erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erneut zentrifugiert. Der Niederschlag wurde ebenfalls bei 100 °C im Membranpumpenvakuum getrocknet (**Probe 4**). Die übrige Lösung wurde im Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft und der erhaltene Feststoff bei 400 °C 15 Stunden lang calciniert (**Probe 5**). Eine Übersicht über die Synthese der verschiedenen Proben ist in Abbildung 11.7 gezeigt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss des Alterungsprozesses bei der Gel-Herstellung untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 22,0 g (0,09 mol) $\text{TiOSO}_4 \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a., Riedel de Haën) in 100 mL dest. Wasser her-

gestellt, der im Folgenden 35 mL 25%ige Ammoniak-Lösung zugegeben wurden. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem mehrmaligen Waschen mit dest. Wasser in 50 mL 40%iger Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von 7,3 g Polyethylenglykol 2000 (p.a., Fluka) wurde das so erhaltene Sol in drei gleich große Proben aufgeteilt. Die erste der drei Proben wurde kurz auf 100 °C erhitzt und dann im Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockne eingedampft (**Probe 6**). Die zweite Probelösung wurde nach dem Erhitzen auf 100 °C für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor sie im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft wurde (**Probe 7**). Die letzte der drei Probelösungen wurde zunächst 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann auf 100 °C erhitzt und schließlich ebenfalls bis zur Trockne eingedampft (**Probe 8**). Beim Eindampfen der Probelösungen wurde in allen drei Fällen der gleiche Temperaturverlauf gewählt. Alle Rohprodukte wurden vor der Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop 12 Stunden lang bei 500 °C getempert.

Von jeder Probe wurde eine Reihe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen angefertigt, von denen einige ausgewählte Bilder in den Abbildungen 11.8 bis 11.16 wiedergegeben sind. Auf die Probenoberfläche wurde zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit vor den Messungen eine dünne Schicht Gold aufgesputtert.

Die Aufnahmen der Probe 1 zeigen für die TiO₂-Partikel eine sehr ungleichmäßige Teilchengestalt und -größenverteilung. Der Durchmesser der Primärteilchen liegt im Größenordnungsbereich zwischen ca. 50 nm und 2-3 µm, wobei die Teilchen in den meisten Fällen eine starke Aggregation aufweisen. Anzeichen für eine Porosität der Teilchenoberfläche sind nicht zu erkennen. Das unregelmäßige Erscheinungsbild der Probe 1 lässt sich durch die Präparationsmethode begründen. Die alkalische Fällung von Titan mit ammoniakalischer Lösung erfolgt relativ schnell, so dass ein kontrolliertes Teilchenwachstum nicht möglich ist.

Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder der Probe 2 zeigen ausschließlich kugelförmige Aggregate mit einer sehr homogenen Größenverteilung. Der Durchmesser der Kugeln liegt im Bereich von etwa 1-2 µm. Detailaufnahmen einiger Bruchstücke dieser Kugeln wie in Abbildung 11.10 deuten darauf hin, dass es sich bei den kugelförmigen Partikeln um Aggregate deutlich kleinerer Primärteilchen handelt, deren Größe auf etwa 50 nm oder kleiner abgeschätzt werden kann. Genauere Angaben sind aufgrund der unzureichenden Auflösung des Mikroskops nicht möglich.

Die Probe 3 besteht aus vergleichsweise großen Partikeln und einer Vielzahl kleinerer Bruchstücke. Die Oberfläche der Teilchen zeigt keinerlei Anzeichen von Porosität, jedoch sind die großen Partikel von einer Vielzahl von Rissen durchzogen. Die Größe dieser Teilchen beträgt bis zu 250 µm und liegt damit deutlich über den Partikelgrößen der Proben 1 und 2. Überraschend hierbei ist die Tatsache, dass diese Probe trotz der gezielten Fällung mit Polyethylenglycol im Zuge eines Sol-Gel-Prozesses keine homogenere Größenverteilung mit kleineren

Abbildung 11.8:
REM-Aufnahme von Pro-
be 1. Die Länge des Bal-
kens am oberen Bildrand
entspricht $2\text{ }\mu\text{m}$.

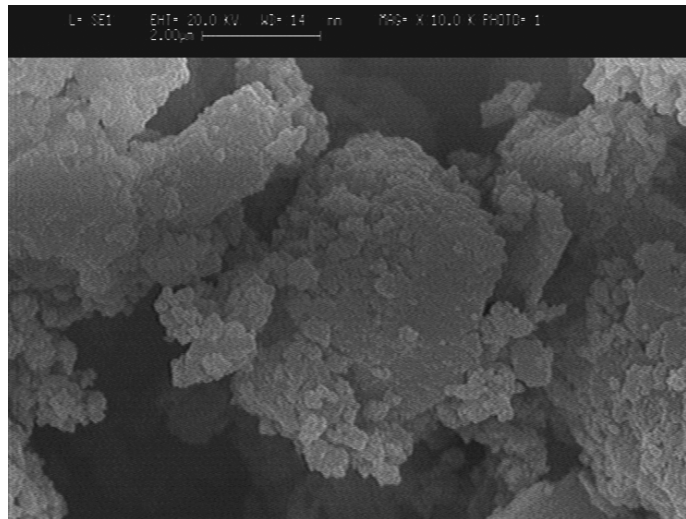


Abbildung 11.9:
REM-Aufnahme von Pro-
be 2. Die Länge des Bal-
kens am oberen Bildrand
entspricht $5\text{ }\mu\text{m}$.

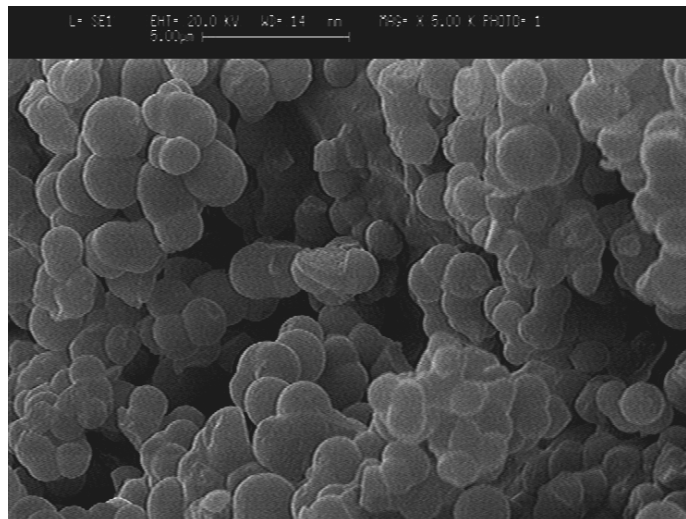
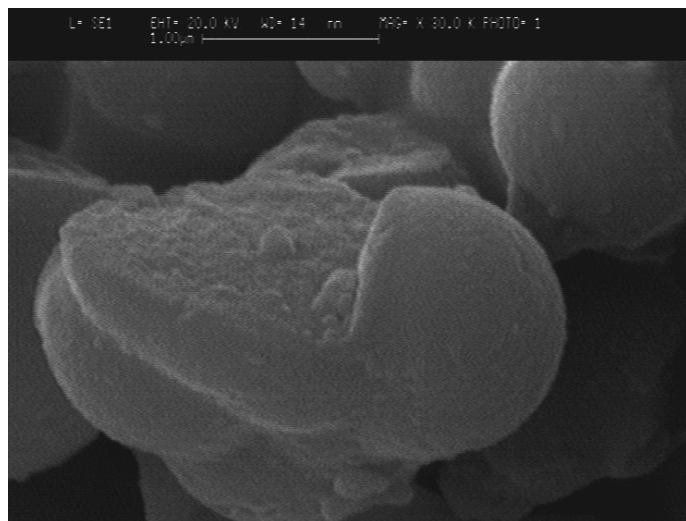


Abbildung 11.10:
REM-Aufnahme von Pro-
be 2 (Detail). Die Länge
des Balkens am oberen Bild-
rand entspricht $1\text{ }\mu\text{m}$.



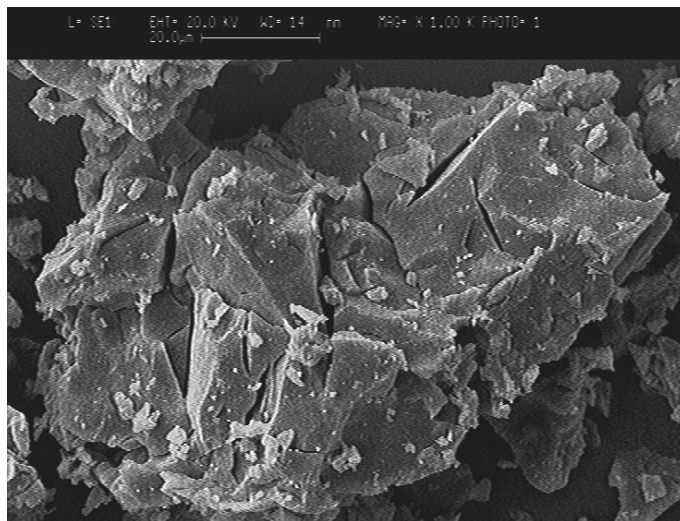


Abbildung 11.11:
REM-Aufnahme von Probe 3. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 20 μm .

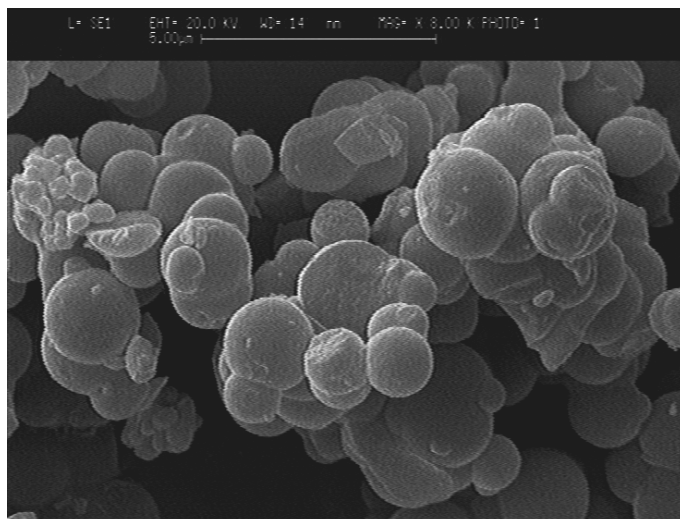


Abbildung 11.12:
REM-Aufnahme von Probe 4. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 5 μm .

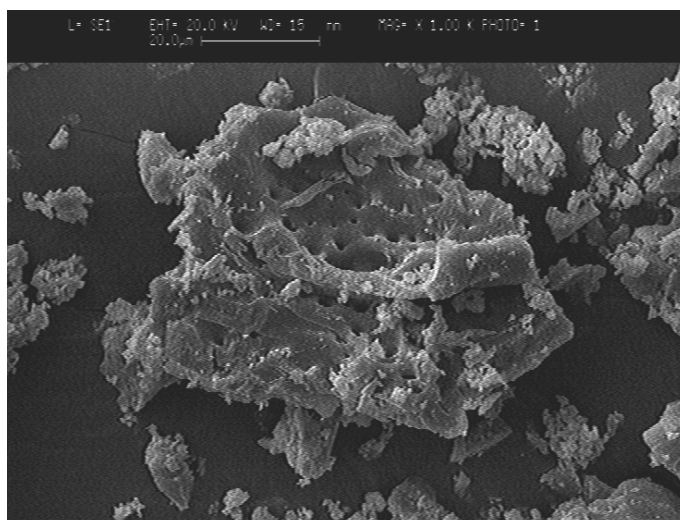


Abbildung 11.13:
REM-Aufnahme von Probe 5. Die Länge des Balkens am oberen Bildrand entspricht 20 μm .

Abbildung 11.14:
REM-Aufnahme von Pro-
be 6. Die Länge des Bal-
kens am oberen Bildrand
entspricht $500\text{ }\mu\text{m}$.

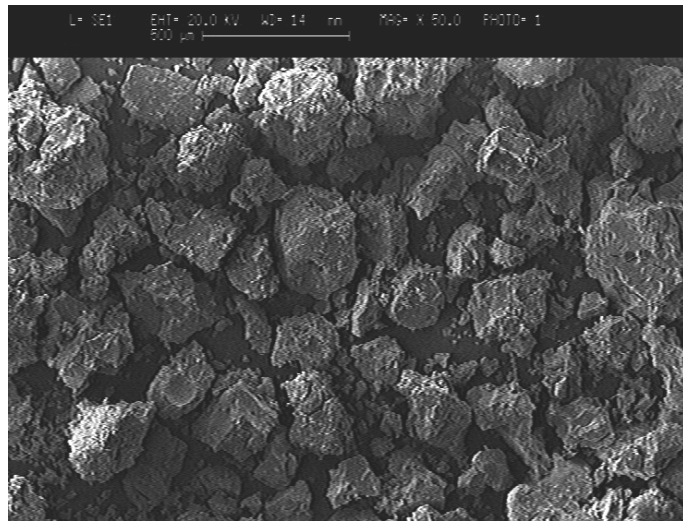


Abbildung 11.15:
REM-Aufnahme von Pro-
be 7. Die Länge des Bal-
kens am oberen Bildrand
entspricht $5\text{ }\mu\text{m}$.

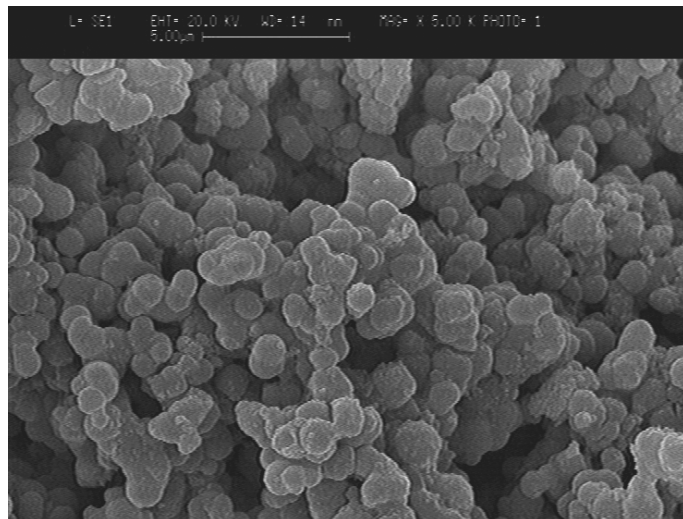
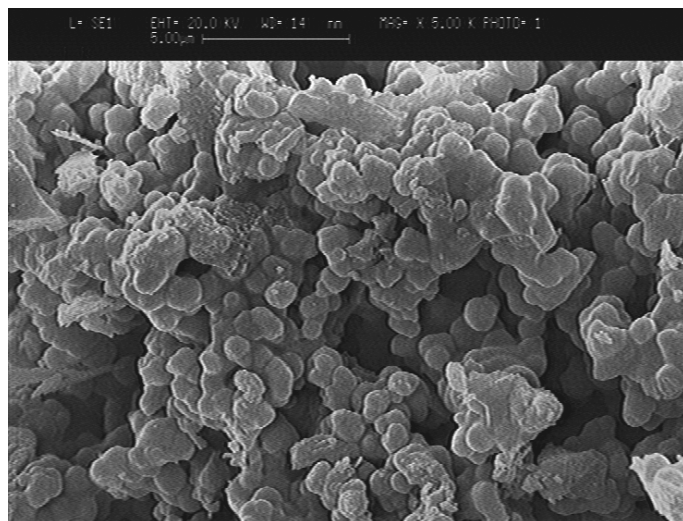


Abbildung 11.16:
REM-Aufnahme von Pro-
be 8. Die Länge des Bal-
kens am oberen Bildrand
entspricht $5\text{ }\mu\text{m}$.



Primärteilchen aufweist.

Die durch den zweiten Fällungsschritt erhaltene Probe 4 zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit der schon in Probe 2 beobachteten Teilchenform. Da die Syntheseroute der Probe 4 ansonsten starke Gemeinsamkeiten mit der Darstellung von Probe 3 aufweist, scheint vor allem die Erwärmung der Reaktionslösung auf 100 °C der Auslöser für die Bildung der kugelförmigen Aggregate darzustellen. Der Durchmesser der Kugeln liegt wiederum im Bereich von etwa 1-2 μm , wobei es sich hierbei ebenfalls um Aggregate kleinerer Primärteilchen zu handeln scheint. Ein kleiner Teil der Probe 4 wurde nach einem 15-stündigen Calcinationsschritt bei 400°C nochmals rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Eine visuelle Veränderung der Probe war hierbei nicht festzustellen. Eine Zerkleinerung der sphärischen Aggregate durch mehrstündige Behandlung der Probe in der Kugelmühle konnte ebenfalls nur in einem sehr geringen Maße beobachtet werden.

Die aus dem Eindampfen der Restlösung erhaltene Probe 5 weist wiederum eine sehr unregelmäßige Teilchenform und -größenverteilung auf. Die Größe der Primärteilchen liegt hierbei in einem Wertebereich von bis zu 50 μm . Weiterhin fällt auf, dass ein Großteil der Partikel eine deutliche Porosität aufweist. Die Porengrößen zeigen eine recht breite Verteilung mit Durchmessern zwischen 5 μm und 50 nm.

Die in Probe 6 vorliegenden Partikel zeigen eine breite Größenverteilung und eine sehr ungleichmäßige Form. Die Teilchen sind mit Durchmessern von bis zu 400 μm zum Teil sehr groß und weisen vereinzelte Poren verschiedener Größe auf. Eine längere Reaktionszeit durch eine Verlängerung der Alterungszeit des Gels sollte sich positiv auf die Teilchengrößenverteilung und Partikelform auswirken. Diese Annahme kann bei der Analyse der Probe 7 und Probe 8 bestätigt werden.

Probe 7 zeigt eine relativ homogene Verteilung der Partikelgrößen mit Durchmessern von etwa 1 μm . Die nahezu sphärischen Partikel erinnern an die in den Proben 2 und 4 beobachteten Kugeln. Die in Probe 7 vorliegenden Kugeln zeigen jedoch einen höheren Verknüpfungsgrad was möglicherweise auf die höhere Calcinationstemperatur zurückzuführen ist. Inwieweit diese Kugeln aus kleineren Primärteilchen bestehen ist für diese Probe nicht zu erkennen.

Die in Probe 8 vorliegenden Partikel sind den in Probe 7 beobachteten Teilchen sehr ähnlich. Hier liegen ebenfalls nahezu sphärische Partikel vor, die aufgrund von Sintervorgängen einen höheren Verknüpfungsgrad aufweisen, als die in Probe 2 und 4 beobachteten Teilchen.

Ergänzend zu den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von Probe 4 und 6 bis 8 ebenfalls spezifische Oberflächen nach der BET-Methode bestimmt. So wurde für Probe 6 eine Oberfläche von $S_{\text{BET}}=61,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, für Probe 7 von $S_{\text{BET}}=26,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und für Probe 8 von $S_{\text{BET}}=7,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt. Die Probe 4 zeigt mit $S_{\text{BET}}=121,4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ die größte spezifische Oberfläche.

Wie bereits bei der Analyse der rasterelektronenmikroskopischen Untersu-

chungen zu erkennen ist, zeigen leichte Variationen der Versuchsparameter Reaktionszeit und -temperatur deutliche Auswirkungen auf die gebildete Teilchengröße und -beschaffenheit. Hierbei ergibt sich, dass sich eine verlängerte Alterung des Gels zusammen mit einer höheren Reaktionstemperatur positiv auf eine homogene Teilchengrößenverteilung auswirken kann. Vor allem die für die Proben 2 und 4 beobachteten, aus kleineren Primärteilchen bestehenden sphärischen Aggregate weisen eine hohe spezifische Oberfläche auf. Bei diesen Proben ist dementsprechend von einer erhöhten katalytischen Aktivität auszugehen. Die für die Probe 6 ermittelte spezifische Oberfläche ist vor allem auf die beobachtete Porosität der Partikel zurückzuführen. Inwieweit sich eine solche poröse Oberfläche für photokatalytische Umsetzungen von Vorteil ist, kann nur schwer beurteilt werden, da mit einer Einschränkung der Quantenausbeute durch Abschattungseffekte zu rechnen ist. Zusammenfassend lässt sich anmerken, dass gerade die hier untersuchte Präparationsmethode der Sol-Gel-Chemie eine Vielzahl zu berücksichtigender Variablen aufweist, die einen signifikanten Einfluss auf die gebildeten Katalysatorpartikel zeigen.

11.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen zur Synthese von Titandioxid-Materialien aus ethanolischen Lösungen unter Verwendung von Dodecylamin als Lösungsmittelzusatz haben ein verbessertes Kristallwachstum im Vergleich zur zusatzfreien Darstellung nachgewiesen. Dies wurde durch den Vergleich der aus Röntgenpulveruntersuchungen erhaltenen mittleren Kristallitgrößen belegt. Diese Vergrößerung der Primärteilchen führt weiterhin zu einer Verkleinerung der Gesamtoberfläche des Materials. Ein Vergleich der aktiven Oberflächen S_{BET} zeigt andererseits für die Proben mit und ohne Lösungsmittelzusatz ähnliche Werte, wobei gerade bei höheren Calcinierungstemperaturen die Zugabe von Dodecylamin zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche führt. Hieraus lässt sich schließen, dass ein entsprechender Zusatz zwar zur Vergrößerung der Primärteilchen beiträgt, auf der anderen Seite aber einer Aggregation der Teilchen entgegenwirkt.

Die auf dem Wege der Sol-Gel-Chemie dargestellten Katalysatoren aus wässrigen Lösungen weisen geringfügig kleinere Kristallitgrößen auf, als die aus ethanolischen Lösungen dargestellten Proben. Dieser Effekt ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, dass sich signifikante Vergrößerungen der spezifischen Oberflächen der Proben beobachten lassen. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen verschiedener Zwischenprodukte ergab einen deutlich ausgeprägten Einfluss der Probenverarbeitung auf die Teilchengröße und -beschaffenheit. Vor Allem im Bereich der Voruntersuchungen zu dieser Präparationsmethode wurden signifikant größere spezifische Oberflächen als bei den Proben anderer Syntheserouten ermittelt. Nach einer sorgfältigen Analyse und Opti-

mierung der betreffenden Parameter wie Reaktionstemperatur und Gelalterung sollte es deshalb mit dieser Präparationsmethode möglich sein, äußerst wirkungsvolle Katalysatormaterialien zu synthetisieren.

11.4 Alternative Präparationsmethoden

11.4.1 Synthese in inversen Mizellen

Eine Möglichkeit zur Synthese von Nanopartikel ist die Verkleinerung des zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumens. Eine Methode stellt hierbei die Durchführung der Reaktion innerhalb von mizellaren Strukturen dar. Unter Mizellen versteht man durch Assoziation gebildete sphärische oder nahezu sphärische Aggregate von gelösten Molekülen. Die Moleküle bestehen zumeist aus einer polaren Kopfgruppe und einem unpolaren, meist organischen Rest, der sich je nach Art des umgebenden Lösungsmittels nach innen oder außen ausrichtet. Bei der Verwendung eines polaren Lösungsmittels wie Wasser bilden sich so Mizellen mit den polaren Kopfgruppen außen. Bei der Verwendung unpolarer Solventien entstehen sog. inverse Mizellen mit polaren Kopfgruppen auf der Innenseite. Innerhalb von Mizellen lassen sich eine geringe Anzahl unpolarer Moleküle einlagern, so dass man eine sog. Mikroemulsion einer unpolaren Substanz in wässrigen Lösungsmitteln erzeugen kann. Umgekehrt bietet sich ebenfalls die Möglichkeit der Bildung einer Mikroemulsion von Wasser in einem unpolaren Solvenz unter Verwendung inverser Mizellen.

Gerade in der jüngeren Vergangenheit nutzt man verstärkt die geringen Flüssigkeitsvolumina innerhalb von Mizellen oder inversen Mizellen zur Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln. Da es sich bei den Precursor-Materialien für die Halbleitersynthese meist um polare Substanzen handelt, finden die Umsetzungen in inversen Mizellen statt. Neben der Synthese von Kupferhalogeniden [291] oder Mischoxiden finden sich auch diverse Berichte zur Synthese von TiO_2 -Materialien. Die Syntheseroute beruht hierbei in den meisten Fällen auf der Hydrolyse verschiedener Titan(IV)-alkoholate in inversen Mizellen. Als Detergezien zur Bildung der Mizellen kamen hauptsächlich die beiden käuflichen Tenside Aerosol OT, kurz AOT (Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat) [292–294] und Triton X-100 (Octylphenoldecaethylenglycolether) [295, 296] zum Einsatz.

Gegen Ende der hier dokumentierten Arbeiten wurde ebenfalls eine Versuchsreihe zur Synthese von Titandioxid innerhalb inverser Mizellen durchgeführt. In entsprechenden Vorversuchen wurde die Eignung von Laurinsäure (Dodecylsäure) als Mizellenbildner geprüft. Als Lösungsmittel kam hierbei Toluol zum Einsatz. Das gewählte Detergenz zeigte jedoch eine zu geringe Wasseraufnahme, so dass eine kontrollierte Hydrolyse von Titan(IV)-isopropanolat innerhalb die-

Tabelle 11.5: Ermittelte Kenngrößen unterschiedlicher aus mizellaren Lösungen präparierter TiO_2 -Photokatalysatoren. H kennzeichnet die Halbwertsbreite im Pulverdiffraktogramm, L den mittleren Kristalldurchmesser, S_{PD} die daraus berechnete spezifische Oberfläche und S_{BET} die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche.

c(CTAB) [mol·L ⁻¹]	T _T [°C]	x _{Anatas} [%]	H [°2θ]	L [Å]	S _{PD} [m ² ·g ⁻¹]	S _{BET} [m ² ·g ⁻¹]	$\frac{S_{PD}}{S_{BET}}$
0,0	400	100	0,448	189,8	74,3	53,8	1,38
0,1	400	100	0,757	112,4	125,6	81,7	1,54
0,2	400	100	0,759	112,1	125,9	84,1	1,50
0,3	400	100	0,791	107,6	131,2	87,8	1,49
0,4	400	100	0,757	112,5	125,4	81,5	1,54
0,5	400	100	0,749	113,7	124,2	77,3	1,61

ser Mikroemulsionen nicht möglich war. Als alternatives Tensid wurde in den folgenden Versuchen CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid, Hexadecyltrimethylammoniumbromid) verwendet. Da dieses kationische Tensid eine nur sehr geringe Löslichkeit in Toluol aufweist, wurde als unpolares Lösungsmittel Chloroform eingesetzt.

Für die Versuchsreihe wurden jeweils 25 mL einer Lösung von CTAB (p.a., Acros Organics) in Chloroform präpariert. Die Konzentrationen wurden im Konzentrationsbereich von 0,0 mol·L⁻¹ bis 0,5 mol·L⁻¹ in Schritten von 0,1 mol·L⁻¹ eingestellt. Zu jeder dieser Lösungen wurden 0,5 mL (0,03 mol) dest. Wasser gegeben und gut durchmischt. Die so präparierten Mikroemulsionen wurden über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Jeder dieser Lösungen wurden 4,0 g (0,015 mol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (p.a., Chempur) zugegeben und durchmischt. Das so präparierte Gel wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Abschließend wurde das Lösungsmittel bei 50 °C verdampft und das erhaltene Rohprodukt bei 400 °C für 15 Stunden calciniert. Die für die einzelnen Katalysatorproben ermittelten physikalischen Kenngrößen sind in Tabelle 11.5 dargestellt.

Die aus mizellaren Lösungen erhaltenen Titandioxidpräparate bestehen alle aus röntgenographisch phasenreinem Anatas. Die pulverdiffraktometrisch bestimmten mittleren Kristallitgrößen belegen eine deutliche Verkleinerung der Primärteilchen durch den Tensid-Zusatz. Der Teilchendurchmesser weist hierbei für alle Tensidkonzentrationen sehr ähnliche Werte auf, wobei bei einer Konzentration von c(CTAB)=0,3 mol·L⁻¹ die kleinsten Teilchen gebildet werden. Die aus den Röntgenpulverdaten ermittelten spezifischen Oberflächengrößen weisen mit Werten um $S_{PD}=130 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ eine mittlere Größenordnung auf. Auch die

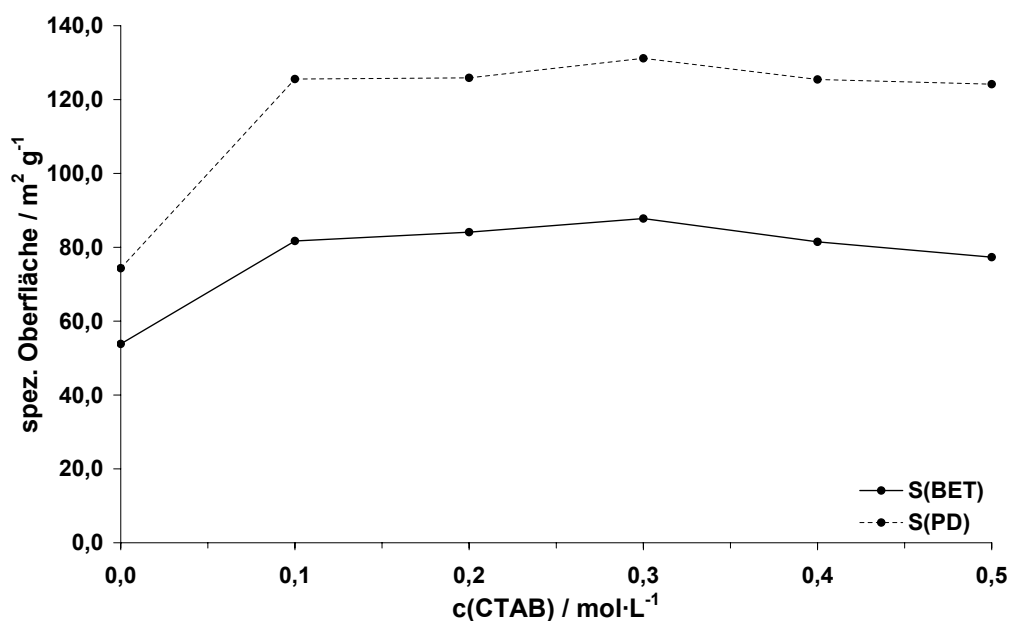


Abbildung 11.17: Spezifische Oberfläche S_{PD} und S_{BET} von undotierten Photokatalysatoren bei der alternativen Synthese aus mizellarer Lösung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration.

nach der BET-Methode bestimmten aktiven Oberflächengrößen liegen etwa im Bereich der aus ethanolischen Lösungen präparierten Katalysatormaterialien. Die spezifischen Oberflächen S_{PD} und S_{BET} sind in Abbildung 11.17 gegenübergestellt. Für die beiden spezifischen Oberflächen ergibt sich ein analoger Verlauf, wobei die Kurve für S_{BET} erwartungsgemäß unterhalb der Messkurve für S_{PD} liegt. Auch bei den BET-Oberflächen erweist sich eine Tensidkonzentration von $c(\text{CTAB})=0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ als vorteilhaft. Der Aggregationsgrad der untersuchten Proben zeigt für die aus tensidhaltigen Lösungen präparierten Materialien sehr ähnliche Werte um etwa 1,55. Die Aggregation der tensidfreien Probe ist etwas geringer.

Zur weiteren Charakterisierung der Proben wurden von allen Katalysatoren ebenfalls rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Exemplarisch sind in den Abbildungen 11.18 und 11.19 Aufnahmen der Proben mit Konzentrationen von $c(\text{CTAB})=0,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c(\text{CTAB})=0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dargestellt. Hierbei zeigen sich für die tensidfrei präparierten TiO_2 -Partikel große Primärteilchen mit überwiegend glatter, von tiefen Rissen durchsetzter Oberfläche, während in der tensidhaltigen Probe Aggregate sehr viel kleinerer Partikel gebildet werden. Die Teilchengröße in der mizellar gebildeten Probe liegt im Bereich unterhalb von 100 nm und damit in der aus den Röntgenpulverdaten ermittelten Größenordnung.

Abbildung 11.18:
REM-Aufnahme von TiO_2
aus mizellarer Lösung mit
 $c(\text{CTAB})=0,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Die Länge des Balkens am
oberen Bildrand entspricht
 $200 \mu\text{m}$.

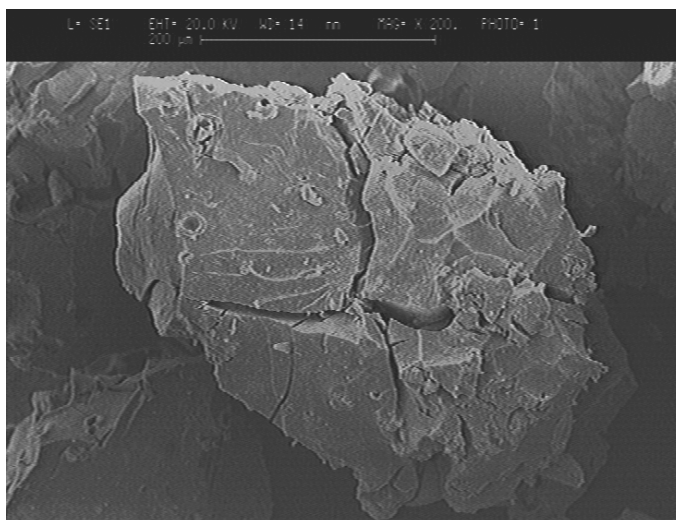
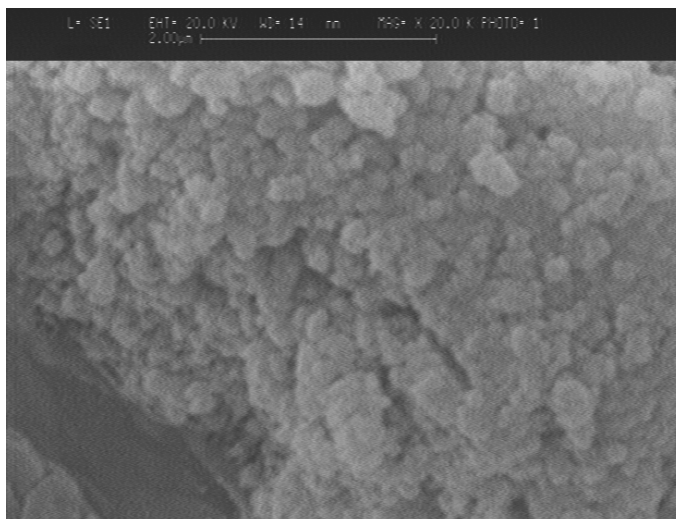


Abbildung 11.19:
REM-Aufnahme von TiO_2
aus mizellarer Lösung mit
 $c(\text{CTAB})=0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Die Länge des Balkens am
oberen Bildrand entspricht
 $2 \mu\text{m}$.



Abschließend lässt sich sagen, dass die Präparationsmethode aus mizellaren Lösungen eine gut kontrollierbare Präparationsmethode darstellt, die Katalysatormaterialien mit großen spezifischen Oberflächen ermöglicht. Durch eine Variation der verwendeten Detergenzien zusammen mit einer Optimierung des verwendeten Lösungsmittels sollten hier in Zukunft deutlich größere spezifische Oberflächen und möglicherweise damit verbundene gesteigerte katalytische Aktivitäten für TiO_2 -Photokatalysatoren zu erwarten sein. Die Vorteile der mizellaren Synthese liegen im Vergleich zu den bisher diskutierten Präparationswegen vor Allem in den qualitativ hochwertigen Katalysatoren in Verbindung mit einer von nur wenigen Parametern abhängenden Synthese. Die stellt im Gegensatz zum vorgestellten wässrigen Syntheseweg einen signifikanten Vorteil im Hinblick auf eine durchzuführende Prozessoptimierung dar.

11.5 Immobilisierungsexperimente

In einem weiteren Teilbereich der hier dokumentierten Arbeiten wurden Versuche zur Immobilisierung der Titandioxid-Photokatalysatoren auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Hierbei kamen vor allem Borsilicat-Glas und Quarzglas zum Einsatz, um eine hohe Lichtdurchlässigkeit des Verbundmaterials hinsichtlich des späteren photochemischen Einsatzes zu gewährleisten.

Gerade in der jüngeren Vergangenheit konnten eine Vielzahl von Untersuchungen zur Immobilisierung von Titandioxid auf verschiedenen Substraten beschrieben werden. Im Bereich der Präparationsmethoden und Beschichtungstechniken werden hierbei meist CVD-Methoden [297] oder Synthesen aus der Sol-Gel-Chemie mit anschließender Durchführung von Dip- oder Spin-Coating-Verfahren eingesetzt [298–300]. Weitergehende Untersuchungen beschreiben die Beschichtung verschiedenartiger Substrate [301–304], mögliche Nachbehandlungsmethoden [305] oder den allgemeinen Einfluss einer Immobilisierung auf die photochemische Abbauleistung bei der Abwasserreinigung [306].

Für die durchgeführten Dip-Coating-Experimente wurden unterschiedliche Precursor-Lösungen auf ethanolischer und wässriger Basis präpariert. Für die ethanolische Lösung wurden 14,2 g (50 mmol) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (p.a., Chempur) in 23,0 g absolutem Ethanol gelöst. Zu weiteren 23,0 g absolutem Ethanol wurden 10,0 g Acetylaceton (p.a., Acros Organics) und 2,7 g (150 mmol) dest. Wasser gegeben. Die Lösungen wurden vereinigt und verrührt. Anschließend wurden vorbereitete Quarzglasträger mehrere Male langsam (ca. $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) in die erhaltene Lösung getaucht. Für die wässrige Coating-Lösung wurden 20,0 g (85 mmol) $\text{TiOSO}_4 \cdot 4,25 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a., Riedel de Haën) in 100 mL dest. Wasser gelöst und der nach Zugabe von 40 mL 25%iger Ammoniaklösung gebildete Niederschlag in einer Nutsche gesammelt. Nach mehrmaligem Waschen des Niederschlags mit dest. Wasser wurde dieser in 40 mL 10%iger Salpetersäure gelöst. Abschließend wurden der Lösung 6,8 g Polyethylenglykol 2000 (p.a., Fluka) zugegeben. Mit Hilfe der so erhaltenen Lösung wurden verschiedene Quarzglasträger durch Dip-Coating beschichtet. Alle präparierten Träger wurden nach dem Trocknen an Luft für 12 Stunden bei 500°C calciniert. Die Charakterisierung der so präparierten Proben erfolgte mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie. Einige der so erhaltenen Aufnahmen sind in den Abbildungen 11.20 bis 11.23 dargestellt.

Vor Allem die aus ethanolischer Lösung präparierte TiO_2 -Schicht zeigt eine auffällige Strukturierung der Oberfläche. Eine Übersicht der Oberfläche ist in Abbildung 11.20 zu sehen, die Abbildung 11.21 zeigt das Höhenprofil eines ähnlichen Ausschnitts. Die TiO_2 -Oberfläche weist parallel liegende Stränge oder Röhren auf, deren Durchmesser bei etwa 10–20 nm liegt. Ob es sich bei den Strukturen um massive Stränge oder um Röhren handelt ist unklar, jedoch wurden auf keiner der angefertigten Aufnahmen zerbrochene Röhrenfragmente beobachtet. Es ist deshalb anzunehmen, dass es sich bei dem Profil um eine

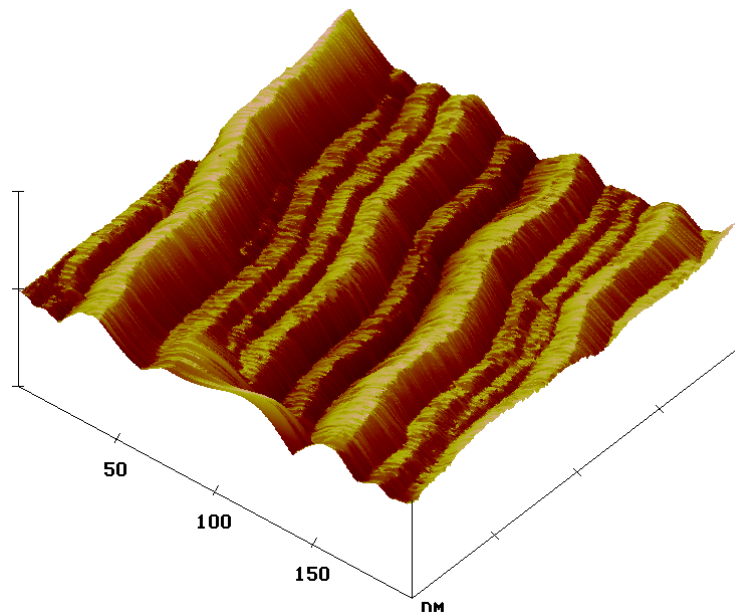


Abbildung 11.20: AFM-Aufnahme einer TiO_2 -Schicht aus ethanolischer Lösung bei fünffach wiederholtem Dip-Coating.

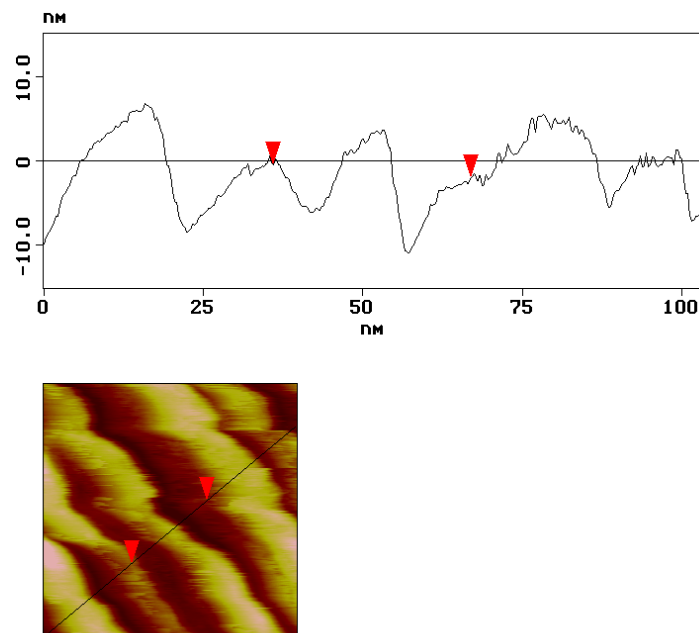


Abbildung 11.21: AFM-Aufnahme einer TiO_2 -Schicht aus ethanolischer Lösung bei fünffach wiederholtem Dip-Coating. Gezeigt ist das Höhenprofil eines Schnittes senkrecht zu den beobachteten Wellenlinien.

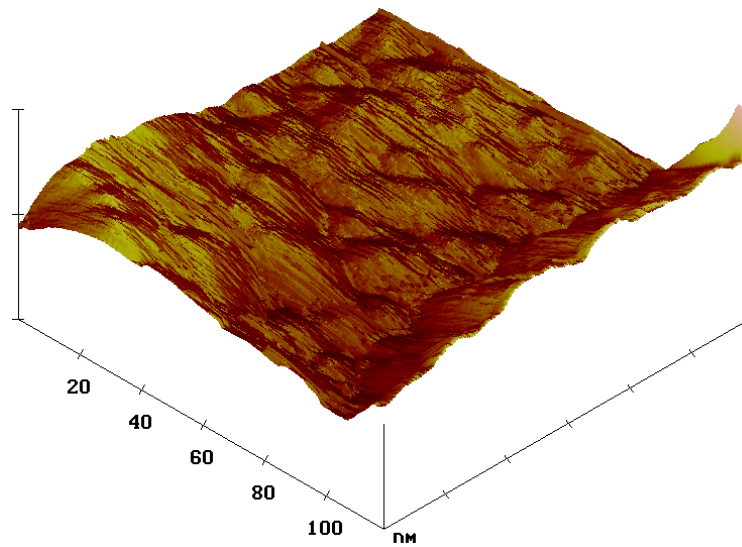


Abbildung 11.22: AFM-Aufnahme einer TiO₂-Schicht aus wässriger Lösung bei vierfach wiederholtem Dip-Coating.

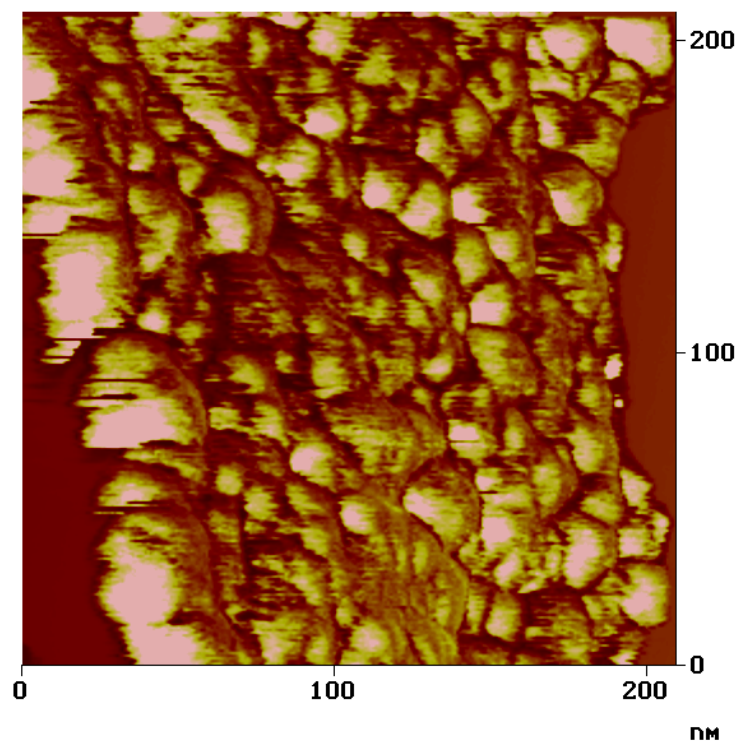


Abbildung 11.23: AFM-Aufnahme einer TiO₂-Schicht aus wässriger Lösung bei vierfach wiederholtem Dip-Coating.

Anordnung massiver TiO_2 -Stränge handelt.

Für die auf entsprechende Weise aus wässriger Lösung präparierten Schichten konnten die in Abbildung 11.22 und 11.23 Oberflächenstrukturen beobachtet werden. Während die Oberfläche weitgehend relativ unstrukturiert ist, zeigen sich an einigen Stellen die im zweiten der beiden Bilder dargestellten sphärischen Anordnungen. Der Durchmesser der Sphären liegt hierbei im Bereich von etwa 10-50 nm und entspricht damit der in einigen der mit REM-Aufnahmen untersuchten Proben beobachteten Primärteilchen-Größe. Eine Aggregation dieser Primärteilchen zu größeren Kugeln kann im Rahmen der AFM-Untersuchungen nicht beobachtet werden.

In weiteren Beschichtungsversuchen wurden auch Experimente mit Quarzglasfragmenten und Kunststoff-Schwämmen durchgeführt, um für den katalytischen Einsatz eine möglichst große aktive Oberfläche der Proben zu gewährleisten. Da jedoch in den meisten dieser Fälle eine gleichmäßige und auch festhaftende Beschichtung der Oberfläche nicht erreicht werden konnte, wurden die Untersuchungen in diesem Teilgebiet nicht weiter vorangetrieben.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Die in den hier dokumentierten Ergebnissen beschriebenen Dotierungsexperimente setzen die von *K. Vogelsang* begonnenen Arbeiten fort [224]. Neben den mit Niob monodotierten Katalysatormaterialien gelang erstmals die Synthese und Charakterisierung von Photokatalysatoren mit gleichzeitiger p- und n-Dotierung. Sowohl für die mono- als auch für die bidotierten Titandioxide konnte eine Stabilisierung der Anatasmodifikation auch bei höheren Calcinierungstemperaturen beobachtet werden. Weiterhin bewirkt jede der eingesetzten Dotierungsvarianten eine deutliche Verkleinerung der mittleren Primärteilchengröße. Diese Verminderung der Kristallinität der Proben kann mit dem Einbau von Dotierungselementen in das TiO_2 -Wirtsgitter und dem damit verbundenen vermehrten Auftreten von Kristallbaufehlern erklärt werden. Verbunden mit der geringeren Primärteilchengröße konnte für die dotierten Katalysatorproben im Allgemeinen sowohl mit Hilfe von Röntgenpulvermethoden als auch nach der BET-Methode eine größere spezifische Oberfläche ermittelt werden. Da es sich bei photochemischen Abbaureaktionen mit Halbleitermaterialien um Oberflächenprozesse handelt, sollte sich vor Allem eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche S_{BET} positiv auf die Abbauleistung des Katalysatormaterials auswirken. Diese Zusammenhänge konnten für die monodotierten und bidotierten Materialien durch Abbauxperimente mit verschiedenen Modellsubstanzen teilweise bestätigt werden. Eine signifikante Steigerung der Abbauleistungen für die bidotierten Katalysatoren durch synergetische Effekte der gleichzeitigen p- und n-Dotierung und einer damit verbundenen Verlängerung der Rekombinationszeiten konnte für die beiden durchgeführten Dotierungselementkombinationen leider nicht beobachtet werden. Die ermittelten physikalischen Kenngrößen der bidotierten Materialien lagen alle im Bereich ähnlich behandelter monodotierter Katalysatoren. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass photochemische Abbauxperimente, die einen direkten Vergleich der katalytischen Wirksamkeit mono- und bidotierter Materialien ermöglicht hätten, aufgrund von personellen Schwierigkeiten nicht durchgeführt werden konnten. Eine endgültige Einstufung der Abbauleistungen ist demnach nicht möglich und sollte in zukünftigen Untersuchungen angestrebt werden.

In weiteren Untersuchungen wurden verschiedene Variationen der Syntheseroute entwickelt und untersucht. Hier kamen zunächst verschiedene Lösungsmittelzusätze zum Einsatz, die aufgrund ihres dirigierenden Einflusses eine Strukturierung der gebildeten Titandioxidkatalysatoren ermöglichen sollten. Da vor

Allen langkettigen organischen Molekülen mit polarer Kopfgruppe hierbei eine gute Wirksamkeit zugeschrieben wird, wurden verschiedene Katalysatormaterialien aus Lösungen mit Dodecylamin-Zusatz synthetisiert. Bei der schon für die Dotierungsexperimente genutzten Syntheseroute konnten hierbei geringfügige Vergrößerungen der Primärteilchen und eine damit verbundene Verkleinerung der spezifischen Oberfläche S_{PD} beobachtet werden. Demgegenüber führte der Zusatz von Dodecylamin zu einer Verminderung des Aggregationsgrades der Probe, so dass für Proben mit und ohne Lösungsmittelzusatz eine ähnliche spezifische Oberfläche S_{BET} erhalten wurde. Speziell für diese Syntheseroute könnte die durch Dodecylamin hervorgerufene verminderte Aggregation der Primärteilchen zu einer Verbesserung der Katalysatoraktivität führen, sofern es gelingt, die Vergrößerung der Primärteilchen zu kontrollieren.

In Experimenten zum Lösungsmittelzusatz Fructose konnte eine deutliche Verkleinerung der spezifischen Oberflächengrößen beobachtet werden. Weiterhin wirkte sich der Zusatz von Fructose mindernd auf den Anatasanteil der Probe aus, so dass für entsprechende Katalysatormaterialien eine verminderte katalytische Aktivität zu erwarten ist.

Neben der Wahl des zugesetzten Templatbildners ist auch die Syntheseroute von entscheidender Bedeutung. Hierbei kann ein gewählter Lösungsmittelzusatz für zwei verschiedene Darstellungsmethoden gegensätzliche Einflüsse haben. Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit geeigneten Lösungsmittelzusätzen geringe Verbesserungen der Katalysatoreigenschaften möglich sind. Aufgrund des Zusammenspiels von zugesetzter Substanz und gewählter Syntheseroute ist hierbei jedoch eine längere Optimierung nötig.

Neben Synthesen in ethanolischen Lösungen wurden weiterhin auch Experimente in wässrigen Lösungen unter Verwendung von Sol-Gel-Methoden sowie Synthesen aus mizellaren Lösungen durchgeführt. Hierbei konnten vor Allem für die Syntheseroute der Sol-Gel-Chemie signifikante Einflüsse von Parametern wie Reaktionszeit und -temperatur festgestellt werden, die in zukünftigen Untersuchungen eine längerfristige Optimierung nötig erscheinen lassen. Die Synthese der Titandioxidphotokatalysatoren aus Mikroemulsionen mit Hilfe inverser Mizellen lieferte für alle untersuchten Proben eine signifikant größere spezifische Oberfläche. Zukünftige Variation des verwendeten Detergenzmoleküls werden hierbei im Zusammenspiel mit verschiedenen Lösungsmitteln oder gegebenenfalls der Verwendung von Co-Tensiden eine weitere Verbesserung der Katalysatoreigenschaften ermöglichen.

In ersten Experimenten zu Oberflächenbeschichtungen konnten verschiedene TiO_2 -Coatings präpariert und mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert werden. Die Haftung der Beschichtungen auf Glassubstraten war in den durchgeführten Versuchen jedoch noch unbefriedigend war, so dass zukünftige Untersuchungen vor Allem hier ansetzen sollten.

Abschließend lässt sich sagen, dass die hier durchgeführten Versuchsreihen

nur einen kleinen Teil des Themengebiets der Titandioxid-Synthese abdecken können und sollen. Die vielfältigen Parameter im Rahmen der Synthesevarianten bieten eine große Zahl von Ansätzen für weitere Optimierungen. Hierbei könnten in zukünftigen Untersuchungen vor Allem die Methoden der kombinatorischen Chemie schnelle und signifikante Fortschritte ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Wimbert, *Spezielle Untersuchungen quaternärer Quecksilber-Sulfid-Halogenide des Silbers und Kupfers*, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1999.
- [2] H. Kopp, *Geschichte der Chemie*, Georg Olms Verlagsbuchhandlung, Hildesheim 1966 (Reprografischer Nachdruck der Ausgabe Braunschweig 1847).
- [3] W. D. Treadwell, F. Schaufelberger, *Zur Kenntnis der Löslichkeit des Quecksilbersulfids*, *Helv. Chim. Acta*, **24** (1946) 1936–1946.
- [4] J. Rinse, *The vapour pressure, dissociation, and transition point of mercury sulphide*, *Rec. Trav. Chim.*, **47** (1928) 28–32.
- [5] G. Hoschek, *Die thermische Zersetzung der Sulfide und Sulfate zweiwertiger Kationen in Luft: Cu-, Zn-, Cd-, Hg-, Sn- und Pb-Verbindungen*, *Monatsh. Chem.*, **93** (1962) 826–840.
- [6] C. Duval, N. D. Xuong, *Sur la thermogravimétrie des précipités analytiques LII. Dosage du mercure*, *Anal. Chim. Acta*, **5** (1951) 494–505.
- [7] I. K. Taimni, S. N. Tandon, *Thermolysis of sulphides precipitated by sodium sulphide - I. Sulphides of arsenic, mercury, rhenium, antimony and molybdenum*, *Anal. Chim. Acta*, **22** (1960) 34–37.
- [8] R. W. Potter II, H. L. Barnes, *Phase relations in the binary Hg-S*, *Am. Mineral.*, **63** (1978) 1143–1152.
- [9] P. Auvray, F. Genet, *Affinement de la structure cristalline du cinabre α -HgS*, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **96** (1973) 218–219.
- [10] K. Aurivillius, *An x-ray and neutron diffraction study of metacinnabarite*, *Acta Chem. Scand.*, **18** (1964) 1552–1553.
- [11] K. O. Klepp, K. Prager, *Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 , zwei Thiomercurate mit isolierten Anionen*, *Z. Naturforsch.*, **47b** (1992) 491–496.

- [12] R. Blachnik, K. Lytze, H. Reuter, *A new quaternary chalcogenide halide: Synthesis and structure of $Hg_2SnS_2Br_2$* , J. Solid State Chem., **126** (1996) 95–98.
- [13] E. Ruiz, M. C. Payne, *One-dimensional intercalation compound $2HgS \cdot SnBr_2$: Ab initio electronic structure calculations and molecular dynamics simulations*, Chem. Eur. J., **4** (1998) 2485–2492.
- [14] Y. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Pan'ko, Y. V. Minets, *Phase equilibria in the HgS - $HgTe$ - $HgBr_2$ system and crystal structure of the $Hg_3S_2Br_2$ and Hg_3TeBr_4* , Inorg. Mater., **32** (1996) 1281–1286.
- [15] H. Puff, D. Heine, G. Lieck, *Quecksilberschwefelfluorid*, Naturwissenschaften, **55** (1968) 298.
- [16] H. Puff, G. Lorbacher, D. Heine, *Quecksilberchalkogen-Fluorosilicate*, Naturwissenschaften, **56** (1969) 461.
- [17] H. Sommer, R. Hoppe, *$K_6[HgS_4]$, $K_6[HgSe_4]$, $Rb_6[HgS_4]$ und $Rb_6[HgSe_4]$* , Z. Anorg. Allg. Chem., **443** (1978) 201–211.
- [18] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Ströger, G. Ströger, *Über ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber*, Z. Anorg. Allg. Chem., **279** (1955) 241–270.
- [19] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1996, 2., überarbeitete Auflage.
- [20] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, Wiesbaden 1994, 5., neubearbeitete Auflage.
- [21] A. Wassermann, *ADM - Programmsystem für die Röntgenpulverdiffraktometrie*, Wassermann-Software, Kempten, Version 3.9 für IBM Personal Computer und Kompatible.
- [22] W. Jeitschko, E. Parthé, K. Yvon, *LAZY PULVERIX, a computer program for calculating x-ray and neutron diffraction powder patterns*, J. Appl. Crystallogr., **10** (1977) 73–74.
- [23] M. Berndt, *ICSD/RETRIEVE 2.01 - Inorganic crystal structure database*, Gmelin Institut, FIZ Karlsruhe 1998.
- [24] Joint Committee of Powder Diffraction Standards, *JCPDS Powder Diffraction File*, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA (2000).

- [25] J. W. Visser, *ITO - A fully automatic program for finding the unit cell from powder data*, J. Appl. Crystallogr., **2** (1969) 89–95.
- [26] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries*, J. Appl. Crystallogr., **18** (1985) 367–370.
- [27] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*, in R. Delhez, E. J. Mittenmeijer (Hg.), *Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)* 2000 S. 118–123.
- [28] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, Wiesbaden 1995.
- [29] H. Naumer, W. Heller (Hg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997, 3., erweiterte und neubearbeitete Auflage.
- [30] B. Dziunikowski, *Energy dispersive x-ray fluorescence analysis*, Band 24 von *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [31] National Instruments Services, *DASY Lab 6.0 - Data Acquisition System Laboratory*, Mönchengladbach 2001.
- [32] W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- [33] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin 1989.
- [34] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer Verlag, Berlin 1996.
- [35] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim 2000, 2. Auflage.
- [36] H. Günzler, H. Hiese, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim 1996, 3., neubearbeitete Auflage.
- [37] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems*, J. Chem. Phys., **92** (1990) 5397–5403.
- [38] A. Savin, A. D. Becke, J. Fled, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Ein neuer Blick auf die Elektronenlokalisierung*, Angew. Chem., **103** (1991) 421–424.

- [39] T. F. Fässler, A. Savin, *Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion*, Chemie in unserer Zeit, **31** (1997) 110–120.
- [40] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Die Elektronenlokalisierungsfunktion ELF*, Angew. Chem., **109** (1997) 1892–1918.
- [41] O. Jepsen, O. K. Andersen, *The Stuttgart TB-LMTO-ASA program*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart 2001.
- [42] Open Source Software Project based on IBM's Visualization Data Explorer, www.opendx.org, *OpenDX Visualization Data Explorer* 2002.
- [43] R. Hoppe, *Über Madelungfaktoren*, Angew. Chem., **78** (1966) 52–63.
- [44] R. Hoppe, *Die Koordinationszahl - ein anorganisches Chamäleon*, Angew. Chem., **82** (1970) 7–16.
- [45] R. Hoppe, *On the Madelung part of lattice energy*, Z. Naturforsch., **50a** (1995) 555–567.
- [46] R. Hübenthal, R. Hoppe, *MAPLE (Version 2.9, Fortran-Version unter MS-DOS)*, Brezina, Gießen 1977.
- [47] J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D. M. Prosperpio, *Low temperature route towards new materials: Solvothermal sythesis of metal chalcogenides in ethylenediamine*, Coord. Chem. Rev., **190-192** (1999) 707–735.
- [48] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Zur Kenntnis der Dialkalimetalldichalkogenide β -Na₂S₂, K₂S₂, α -Rb₂S₂, β -Rb₂S₂, K₂Se₂, Rb₂Se₂, α -K₂Te₂, β -K₂Te₂ and Rb₂Te₂*, Z. Anorg. Allg. Chem., **619** (1993) 476–488.
- [49] A. R. Purdy, S. Case, C. George, *Ammonothermal crystal growth of germanium and its alloys: Synthesis of a hollow metallic crystal*, Crystal Growth & Design, **3** (2003) 121–124.
- [50] A. Rabenau, *Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie*, Angew. Chem., **97** (1985) 1017–1032.
- [51] J.-H. Zeng, J. Yang, Y.-T. Qian, *A novel morphology controllable preparation method to HgS*, Mater. Res. Bull., **36** (2001) 343–348.
- [52] H. Rau, A. Rabenau, *Hydrothermalsynthese von CuS und CuSe in 48%iger HBr*, Mat. Res. Bull., **2** (1967) 609–614.

- [53] A. Rabenau, H. Rau, *Chalcogenide halides of copper, gold, mercury, antimony and bismuth*, in A. Wold, J. F. Ruff (Hg.), *Inorganic Syntheses, Volume XIV*, McGraw-Hill Book Company, New York 1973 S. 160–173.
- [54] S. D. Hamann, *Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures*, Phys. Chem. Earth, **13/14** (1981) 89–111.
- [55] R. A. Laudise, *Hydrothermal synthesis of single crystals*, Prog. Inorg. Chem., **3** (1962) 1–47.
- [56] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band Ag (61), Teil B2, Verlag Chemie, Weinheim 1972, 8. Auflage.
- [57] G. Brauer (Hg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1978, 3., umgearbeitete Auflage.
- [58] L. Suchow, G. R. Pond, *Photosensitive and phototropic products of solid state reaction between silver sulfide and mercuric iodide*, J. Phys. Chem., **58** (1954) 240–242.
- [59] T. P. Karataeva, V. V. Sviridov, *The product of the reaction of Ag_2S with $HgBr_2$* , Izvest. Akad. Nauk., Neorg. Mat., **6** (1970) 996–997.
- [60] H. A. Dreisbach, *Untersuchungen zu Chalkogenidhalogenid-Verbindungen der Elemente Thallium, Silber, Quecksilber und Blei*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen 1984.
- [61] R. Blachnik, H. A. Dreisbach, *Neue quaternäre Chalkogenohalogenide*, Monatsh. Chem., **117** (1986) 305–311.
- [62] R. Blachnik, K. Lytze, *Quaternary chalcogenide-halide systems*, Thermochim. Acta, **160** (1990) 79–86.
- [63] H. Sarp, W. D. Birch, P. F. Hlava, A. Pring, D. K. B. Sewell, E. H. Nickel, *Perroudite, a new sulfide-halide of Hg and Ag from Cap-Garonne, Var, France, and from Broken Hill, New South Wales, and Coppin Pool, Western Australia*, Am. Mineral., **72** (1987) 1251–1256.
- [64] W. G. Mumme, E. H. Nickel, *Crystal structure and crystal chemistry of perroudite: A mineral from Coppin Pool, Western Australia*, Am. Mineral., **72** (1987) 1257–1262.
- [65] B. Mason, W. G. Mumme, H. Sarp, *Capgaronnite, $HgS \cdot Ag(Cl, Br, I)$, a new sulfide-halide mineral from Var, France*, Am. Mineral., **77** (1992) 197–200.

- [66] H. Sarp, J. Sanz-Gysler, P. Perroud, *L'iltisite, HgSAg(Cl, Br), un nouveau minéral de la mine de Cap Garonne, Var (France), polymorphe de la capgaronnit*, Archs Sci. Gen'ève, **50** (1997) 1–5.
- [67] J. Beck, H.-L. Keller, M. Rompel, L. Wimbert, *Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur der Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide CuHgSeBr, AgHgSBr und AgHgSI*, Z. Anorg. Allg. Chem., **627** (2001) 2289–2294.
- [68] M. Rompel, *Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur von Quecksilber-Münzmetall-Chalkogenidhalogeniden*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn 2001.
- [69] Z. Otwinowski, W. Minor, *Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode*, Methods in Enzymology, **276** (1997) 307–326.
- [70] P. McArdle, *ABSEN - a PC computer program for listing systematic absences and space-group determination*, J. Appl. Crystallogr., **29** (1996) 306.
- [71] G. M. Sheldrick, *SHELXS86 - Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen 1986.
- [72] G. M. Sheldrick, *SHELXL93 - Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen 1993.
- [73] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, *HABITUS - Programm zur numerischen Absorptionskorrektur*, Universität Karlsruhe-Universität Gießen 1993-1997.
- [74] J.-J. Guillou, J. Monthel, P. Picot, F. Pillard, J. Protas, J.-C. Samama, *L'imitérite, Ag₂HgS₂, nouvelle espèce minérale; propriétés et structure cristalline*, Bull. Minéral., **108** (1985) 457–464.
- [75] M. O'Keeffe, S. Andersson, *Rod packings and crystal chemistry*, Acta Crystallogr., **A33** (1977) 914–923.
- [76] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *Single-crystal neutron-diffraction study of AgI between 23° and 300°C*, Solid State Comm., **24** (1977) 411–416.
- [77] E. Perenthaler, H. Schulz, *Structures and phase transition of β- and γ-Ag₃SI*, Acta Crystallogr., **B37** (1981) 1017–1023.
- [78] A. J. Frueh, *The crystallography of silver sulfide, Ag₂S*, Z. Kristallogr. Kristallgeo. Kristallphys. Kristallchem., **110** (1958) 136–144.

- [79] M. Rompel, *Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur von CuHgSX* ($X=Cl, Br$), Diplomarbeit, Universität Gießen 1997.
- [80] W. N. Lipscomb, *The structure of mercuric amidochloride, HgNH₂Cl*, Acta Crystallogr., **4** (1951) 266–268.
- [81] B. Ribár, B. Matković, M. Šljukić, F. Gabela, *Die Kristallstruktur von Hg(OH)NO₃*, Z. Kristallogr., **134** (1971) 311–318.
- [82] B. Matkovic, B. Ribar, B. Prelesnik, R. Herak, *Crystal structure of mercury(II) hydroxide nitrate. Refinement by neutron diffraction*, Inorg. Chem., **13** (1974) 3006–3008.
- [83] D. Grdenic, M. Sikirica, *Crystal structure of mercury(II) hydroxide fluoride*, Inorg. Chem., **12** (1973) 544–546.
- [84] C. Ståhlhandske, *Refinement of mercury fluoride hydroxide*, Acta Crystallogr., **B35** (1979) 949–951.
- [85] P. Biscarini, L. Fusina, G. Nivellini, *Organothiometallic Compounds. Part I. Infrared and raman spectra of some di(alkylthio)mercury(II) compounds.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1974** (1974) 2140–2144.
- [86] G. A. Bowmaker, R. Whiting, *Bonding in d^{10} transition metal complexes. IV. Infrared, raman and N.Q.R. studies of some dihaloaurate(I) complexes.*, Aust. J. Chem., **29** (1976) 1407–1412.
- [87] G. A. Bowmaker, L.-C. Tan, *The preparation and low-frequency vibrational spectra of some copper(I) and silver(I) alkane- and arene-monothiolate complexes*, Aust. J. Chem., **32** (1979) 1443–1452.
- [88] P. Biscarini, L. Fusina, G. Nivellini, *Organothiometallic compounds. Infrared and raman spectra of some alkylthiomercure(II) halides*, Spectrochim. Acta, **36A** (1980) 593–600.
- [89] Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht University, *Euhedral* 2001.
- [90] G. M. Sheldrick, *SHELXL97 - Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen 1997.
- [91] J. Beck, S. Hedderich, *Synthesis and crystal structure of Hg₃S₂I₂ and Hg₃Se₂I₂, new members of the Hg₃E₂X₂ family*, J. Solid State Chem., **151** (2000) 73–76.

- [92] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1992, 2., durchgesehene Auflage.
- [93] E. H. Carlson, *The growth of HgS and Hg₃S₂Cl₂ single crystals by vapor phase method*, J. Crystal Growth, **1** (1967) 271–277.
- [94] S. Āurovič, *The crystal structure of γ -Hg₃S₂Cl₂*, Acta Crystallogr., **B24** (1968) 1661–1670.
- [95] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *EXTRA: a program for extracting structure-factor amplitudes from powder diffraction data*, J. Appl. Cryst., **28** (1995) 842–846.
- [96] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIRPOW.92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data*, J. Appl. Cryst., **27** (1994) 435–436.
- [97] A. C. Larson, R. B. von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [98] H.-L. Keller, L. Wimbert, *Über Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide. III. Zur Kristallstruktur von Ag₂HgSI₂*, Z. Anorg. Allg. Chem., **629** (2003) 2337–2340.
- [99] H. Bärnighausen, *Group-subgroup relations between space groups: A useful tool in crystal chemistry*, Comm. Math. Chem. MATCH, **9** (1980) 139–175.
- [100] D. W. G. Ballentyne, B. Ray, *Electroluminescence and crystal structure in the alloys system ZnS-CdS*, Physica, **27** (1961) 337–341.
- [101] M. Guillo, B. Mercey, A. Deschanvres, *Systemes CuX (X=Cl, Br)-HgS. Etude des composes CuHgSX (X=Cl, Br).*, Mat. Res. Bull., **14** (1979) 947–954.
- [102] M. Guillo, B. Mercey, P. Labbé, A. Deschanvres, *The structure of copper(I) mercury(II) chloride selenide*, Acta Crystallogr., **B36** (1980) 2520–2523.
- [103] J. Beck, M. Rompel, *Über Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide. II. Hydrothermalsynthese, Kristallstruktur und Phasenumwandlung von CuHgSCl und CuHgSBr*, Z. Anorg. Allg. Chem., **629** (2003) 421–428.

-
- [104] H.-L. Keller, L. Wimbert, *Über Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide. IV. Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur von CuHgSI und $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$* , Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [105] K. Aurivillius, *The crystal structure of $\text{Hg}_2\text{O}_2\text{NaI}$ studied by x-ray and neutron diffraction methods*, Acta Chem. Scand., **14** (1960) 2196–2215.
- [106] K. Aurivillius, *Least-squares refinement of the crystal structure of orthorhombic HgO and of $\text{Hg}_2\text{O}_2\text{NaI}$* , Acta Chem. Scand., **18** (1964) 1305–1306.
- [107] R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *The crystal structure of the cuprous halides*, J. Am. Chem. Soc., **44** (1922) 30–36.
- [108] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, *Zur Struktur des $\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ und des $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$* , Z. Anorg. Allg. Chem., **279** (1955) 271–280.
- [109] A. J. Frueh jr., *The crystal structure of stromeyerite, AgCuS : A possible defect structure*, Z. Kristallogr., **106** (1955) 299–307.
- [110] C. Burschka, W. Bronger, *KCu_3S_2 , ein neues Thiocuprat*, Z. Naturforsch., **32b** (1977) 11–14.
- [111] G. A. Bowmaker, R. J. Knappstein, S. F. Tham, *An infrared and raman spectroscopic study of some group 1B halide complexes containing an M_4X_4 core*, Aust. J. Chem., **31** (1978) 2137–2143.
- [112] M. Onoda, M. Saeki, *Powder x-ray diffraction data and crystal structures of ternary sulphides, Ba_2TiS_4 , Ba_3TiS_5 and tetragonal BaCu_2S_2* , Mat. Res. Bull., **24** (1989) 1337–1345.
- [113] M. J. Buerger, B. J. Wuensch, *Distribution of atoms in high chalcocite, Cu_2S* , Science, **141** (1963) 276–277.
- [114] H. T. Evans jr., *The crystal structures of low chalcocite and djurleite*, Z. Kristallogr., **150** (1979) 299–320.
- [115] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin, V. L. Indenbom, *Structure of Crystals*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 2000, 3., überarbeitete Auflage.
- [116] H. Puff, R. Kohlschmidt, *Quecksilberchalkogenid-halogenide*, Naturwissenschaften, **49** (1962) 299.
- [117] H. Puff, J. Küster, *Die Kristallstruktur der kubischen Triquecksilberdichalkonium-dihalogenide*, Naturwissenschaften, **49** (1962) 464–465.

- [118] R. Blachnik, W. Buchmeier, H. A. Dreisbach, *Structure of lead(II) dimercury(II) diiodide disulfide*, Acta Crystallogr., **C42** (1986) 515–517.
- [119] V. A. Lyakhovitskaya, N. I. Sorokina, A. A. Safonov, I. A. Verin, V. I. Andrianov, *Growth and structure of crystals of $Hg_3Te_2I_2$* , Sov. Phys. Crystallogr., **34** (1989) 500–502.
- [120] Y. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Pan'ko, *Phase equilibria in the HgS - $HgTe$ - $HgCl_2$ system and the crystal structure of β - $Hg_3S_2Cl_2$ and Hg_3TeCl_4* , Russ. J. Inorg. Chem., **41** (1996) 274–280.
- [121] H. Wiedemeier, M. A. Hutchins, *The synthesis and crystal structure of Hg_3TeI_4* , Z. Anorg. Allg. Chem., **623** (1997) 1843–1846.
- [122] M. Jansen, U. Bilow, *Elektrochemische Synthese und Kristallstrukturen dreier neuer Clathrate $HgAg_6O_8ClO_4$, $HgAg_6O_8NO_3$ und $Hg_2Ag_{18}O_{33}H_{22}(ClO_4)_4$* , J. Alloys Compd., **183** (1992) 45–53.
- [123] T. J. Mormann, W. Jeitschko, *The silver(I) mercury(II) oxide nitrate with the empirical formula $AgHg_2NO_5$* , Z. Naturforsch., **54b** (1999) 1489–1494.
- [124] Y. Venkataramaiah, S. V. Raghava Rao, *A new phototropic compound of mercury*, Nature, **111** (1923) 775.
- [125] A. L. Beauchamp, D. Goutier, *Structure cristalline et moléculaire du thiocyanate mercurique*, Canadian J. Chem., **50** (1972) 977–981.
- [126] A. Korczynski, *Struktura krystaliczna tiocyjanortecianu miedziowego $Cu(Hg(SCN)_4$)*, Roczniki Chemii, **35** (1961) 1173–1174.
- [127] A. Sakhri, A. L. Beauchamp, *Crystal structure of tetraphenylphosphonium trithiocyanatomercurate(II)*, Inorg. Chem., **14** (1975) 740–743.
- [128] A. J. Canty, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Structural studies of mercury(II) halide pyridine complexes $[HgX_2(py)_2]$, $X=Cl, Br, I$* , J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1982** (1982) 15–18.
- [129] M. Weil, *$[Hg(pyridine)_2][Cr_2O_7]$, a compound used for a quick assay method to quantify soluble Hg^{II} ions*, Acta Crystallogr., **E57** (2001) m322–m324.
- [130] I. Persson, M. Sandström, A. Mosset, *Structure and solvation of mercury(II) iodide, bromide, and chloride in pyridine solution; refinement of the crystal structure of di-iodobis(pyridine)mercury(II), $[HgI_2(py)_2]$* , J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1985** (1985) 1597–1604.

- [131] Z.-Z. Zhang, H.-P. Xi, W.-J. Zhao, K.-Y. Jiang, R.-J. Wang, H.-G. Wang, Y. Wu, *Studies on binuclear complexes. Synthesis and catalytic behaviour of Fe-M complexes (M=Mo, Ni, Rh, Cu, Hg) using trans-Fe(Ph₂Ppy)₂(CO)₃ [Ph₃Ppy=2-(diphenylphosphino)pyridine] as a neutral tridentate ligand. Molecular structure of FeHg(μ-Ph₂Ppy)₂(CO)₃(SCN)₂*, J. Organomet. Chem., **454** (1993) 221–228.
- [132] D. L. Smith, V. I. Saunders, *Preparation and structure refinement of the 2H polytype of β-Copper(I) thiocyanate*, Acta Crystallogr., **B38** (1982) 907–909.
- [133] Z. Kožíšová, J. Kožíšek, M. Kabešová, *Three different copper(II) coordination polyhedra in the crystal structure of bis(4-picoline)dithiocyanato copper(II) complex, [Cu(4-pic)₂(NCS)₂; experimental evidence of a new type of mutual influence of ligands in complexes*, Polyhedron, **9** (1990) 1029–1034.
- [134] A. Wilk, W. Massa, C. Friebel, D. Reinen, *Isocyanat-Komplexe von Kupfer(II) mit quadratisch-planarer und tetragonal-pyramidaler Koordination: Struktur, Phasenumwandlungen und Redoxverhalten*, Z. Anorg. Allg. Chem., **608** (1992) 88–99.
- [135] P. C. Healy, C. Pakawatchai, R. I. Papasergio, V. A. Patrick, A. H. White, *Lewis base adducts of group 1B Metal(I) compounds. 9. Synthesis and crystal structures of adducts of copper(I) thiocyanate with substituted pyridine bases*, Inorg. Chem., **23** (1984) 3769–3776.
- [136] J. Lewis jr., V. Kupčík, *The crystal structure of Bi₂Cu₃S₄Cl*, Acta Crystallogr., **B30** (1974) 848–852.
- [137] K. Mariolacos, V. Kupčík, *Die Kristallstruktur des Bi₂Cu₃S₄Br*, Acta Crystallogr., **B31** (1975) 1762–1763.
- [138] Bruker-Nonius B.V., *Precession*, Bestandteil der HKL2000-Suite (Version 12.12.2002), Delft 2002.
- [139] M. Ruck, *Die triklone Kristallstruktur von Ag₂Bi₂S₃Cl₂: Pseudosymmetrie und Zwillingsbildung*, Z. Anorg. Allg. Chem., **628** (2002) 453–457.
- [140] M. Ruck, *Synthese und Kristallstrukturen der quaternären Chalkogenidchloride AgBi₂S₃Cl und AgBi₂Se₃Cl*, Z. Anorg. Allg. Chem., **628** (2002) 1537–1540.
- [141] P. F. Poudeu, M. Ruck, *Syntheses and crystal structures of AgBiS₂Cl₂ and AgBi₂S₂Cl₃*, Z. Anorg. Allg. Chem., **628** (2002) 2204.

- [142] C. H. Moore jr., *Formation and properties of single crystals of synthetic rutile*, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **184** (1949) 194–199.
- [143] I. Keesmann, *Zur hydrothermalen Synthese von Brookit*, Z. Anorg. Allg. Chem., **346** (1966) 30–43.
- [144] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Rutile: Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure*, J. Chem. Phys., **55** (1971) 3206–3211.
- [145] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *Refinement of the structure of anatase at several temperatures*, Z. Kristallogr. Kristallgeo. Kristallphys. Kristallchem., **136** (1972) 273–281.
- [146] E. P. Meagher, G. A. Lager, *Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature*, Can. Mineral., **17** (1979) 77–85.
- [147] R. Kempf, *Ueber das Abkreiden. 1. Mitteilung: Zur Theorie des Abkreidevorganges*, Farben-Zeitung, **36** (1931) 20–22.
- [148] C. P. van Hoek, *Die selektive Adsorption durch Pigmente. Ein Versuch zur Erklärung des Abkreidens*, Farben-Zeitung, **36** (1931) 267–269.
- [149] A. E. Jacobsen, *Titanium dioxide pigments. Correlation between photochemical reactivity and chalking*, Ind. Eng. Chem., **41** (1949) 523–526.
- [150] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, *Glossary of terms used in photochemistry*, Pure Appl. Chem., **60** (1988) 1055–1106.
- [151] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack*, J. Catal., **122** (1990) 178–192.
- [152] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *Time-resolved microwave conductivity. Part I - TiO_2 photoreactivity and size quantization*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **90** (1994) 3315–3322.
- [153] S. T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, *Time-resolved microwave conductivity. Part II - Quantum sized TiO_2 and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **90** (1994) 3323–3330.
- [154] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chem. Rev., **95** (1995) 69–96.

-
- [155] U. Stafford, K. A. Gray, P. V. Kamat, *Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study*, J. Phys. Chem., **98** (1994) 6343–6351.
- [156] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **108** (1997) 1–35.
- [157] A. Goetzenberger, B. Voß, J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der Solarzelle*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1994.
- [158] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*, Chem. Rev., **95** (1995) 49–68.
- [159] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *Photocatalytic hydrogenation of CH₃CCH with H₂O on small-particle TiO₂: Size quantization effects and reaction intermediates*, J. Phys. Chem., **91** (1987) 4305–4310.
- [160] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor ?*, J. Phys. Chem., **99** (1995) 16646–16654.
- [161] H. G. Völz, F. Hund, *Anorganische Pigmente: Einleitung (Eigenschaften und Bestimmungsmethoden)*, in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 18, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1979 S. 545–568.
- [162] N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies ζ_r* , J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **94** (1996) 191–203.
- [163] N. Serpone, A. Salinaro, *Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol*, Pure Appl. Chem., **71** (1999) 303–320.
- [164] T. Watanabe, T. Takizawa, K. Honda, *Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to CdS*, J. Phy. Chem., **81** (1977) 1845–1851.
- [165] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, Nature, **353** (1991) 737–740.

- [166] Y. V. Zubavichus, Y. L. Slovokhotov, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, V. Shklover, *Structural characterization of solar cell prototypes based on nanocrystalline TiO_2 anatase sensitized with Ru complexes. X-ray diffraction, XPS, and XAFS spectroscopy study*, Chem. Mater., **14** (2002) 3556–3563.
- [167] J. C. Yu, J. Lin, R. W. M. Kwok, *$\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ solid solutions for photocatalytic degradation of acetone in air*, J. Phys. Chem., **B102** (1998) 5094–5098.
- [168] S. Hager, R. Bauer, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide*, Chemosphere, **38** (1999) 1549–1559.
- [169] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, **238** (1972) 37–38.
- [170] J. Kiwi, M. Grätzel, *Heterogeneous photocatalysis: Enhanced H_2 production in TiO_2 dispersions under irradiation. The effect of Mg promoter at the semiconductor interface*, J. Phys. Chem., **90** (1986) 637–640.
- [171] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, *Interfacial electron transfer in colloidal metal and semiconductor dispersions and photodecomposition of water*, Coord. Chem. Rev., **69** (1986) 57–125.
- [172] J. A. Davies, D. L. Boucher, J. G. Edwards, *The question of artificial photosynthesis of ammonia on heterogeneous catalysts*, Adv. Photochem., **19** (1995) 235–310.
- [173] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions*, J. Phys. Chem., **95** (1991) 274–282.
- [174] T. Matsunaga, M. Okochi, *TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers*, Environ. Sci. Technol., **29** (1995) 501–505.
- [175] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, *Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO_2 semiconducting microelectrode under irradiation*, Chem. Lett., (1995) 185–186.
- [176] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO_2 powder*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **64** (1991) 1268–1273.

- [177] M. Anpo, *Applications of titanium oxide photocatalysts and unique second-generation TiO_2 photocatalysts able to operate under visible light irradiation for the reduction of environmental toxins on a global scale*, Stud. Surf. Sci. Catal., **130** (2000) 157–166.
- [178] J. Kulas, I. Roušar, J. Krýsa, *Photocatalytic degradation rate of oxalic acid on the semiconductive layer of $n\text{-TiO}_2$ particles in the batch mode plate reactor - Part I: Mass transfer limits*, J. Appl. Electrochem., **28** (1998) 843–853.
- [179] J. Krýsa, L. Vodehnal, J. Jirkovský, *Photocatalytic degradation rate of oxalic acid on the semiconductive layer of $n\text{-TiO}_2$ particles in the batch mode plate reactor - Part II: Light intensity limit*, J. Appl. Electrochem., **29** (1999) 429–435.
- [180] D. F. Ollis, *Contaminant degradation in water. Heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants*, Environ. Sci. Technol., **19** (1985) 480–484.
- [181] C.-Y. Hsiao, C.-L. Lee, D. F. Ollis, *Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3) and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst*, J. Catal., **82** (1983) 418–423.
- [182] K. Y. Jung, S. B. Park, *Anatase-phase titania: Preparation by embedding silica and photocatalytic activity for the decomposition of trichloroethylene*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **127** (1999) 117–122.
- [183] A. L. Pruden, D. F. Ollis, *Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide*, Environ. Sci. Technol., **17** (1983) 628–631.
- [184] T. Nguyen, D. F. Ollis, *Complete heterogeneously photocatalyzed transformation of 1,1- and 1,2-dibromoethane to CO_2 and HBr* , J. Phys. Chem., **88** (1984) 3386–3388.
- [185] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco, *Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol*, Catal. Today, **54** (1999) 217–228.
- [186] G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, J. Villaseñor, *Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO_2 sol-gel catalysts*, Chemosphere, **43** (2001) 141–146.

- [187] B. Su, Y. He, X. Li, E. Lin, *Photocatalytic oxidation of cyclohexane on ultra-fine TiO_2 particles*, Ind. J. Chem., **36A** (1997) 785–788.
- [188] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, *Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58** (1985) 2015–2022.
- [189] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, *Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO_2 powder*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58** (1985) 2023–2028.
- [190] J.-M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat, *Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water*, Catal. Today, **54** (1999) 131–141.
- [191] S. Schroeter, *Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Verbindungen in Wasserproben mit TiO_2 als Photokatalysator*, Dissertation, Universität Dortmund 1994.
- [192] E.-M. Bonsen, *Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO_2* , Dissertation, Universität Dortmund 1998.
- [193] M. Klare, *Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO_2* , Dissertation, Universität Dortmund 1999.
- [194] E.-M. Bonsen, M. Klare, S. Schroeter, R. Stahl, H. Jacobs, J. A. C. Broekaert, *Photokatalytischer Abbau von Ammoniak unter Einsatz von TiO_2 -Photohalbleitern*, in Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt e. V., M. Becker, K.-H. Funken (Hg.), *Solare Chemie und solare Materialforschung*, C.-F. Müller Verlag, Heidelberg 1997, S. 170-184 .
- [195] E.-M. Bonsen, S. Schroeter, H. Jacobs, J. A. C. Broekaert, *Photocatalytic degradation of ammonia with TiO_2 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar irradiation*, Chemosphere, **35** (1997) 1431–1445.
- [196] M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs, J. A. C. Broekaert, *Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonisation*, Chemosphere, **38** (1999) 2013–2027.
- [197] M. Klare, J. Scheen, K. Vogelsang, H. Jacobs, J. A. C. Broekaert, *Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO_2 - and Pt/TiO_2 -assisted photocatalysis*, Chemosphere, **41** (2000) 353–362.

- [198] A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A. R. Fernández-Alba, S. Malato, M. I. Maldonado, *Photocatalytic pilot scale degradation study of Pyrimethanil and of its main degradation products in waters by means of solid-state extraction followed by gas and liquid chromatography with mass spectrometry detection*, Environ. Sci. Technol., **34** (2000) 1563–1571.
- [199] M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat, *Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: Case study of the total degradation of the insecticide Fenitrothion (phosphorothioic acid O,O,-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro-phenyl)ester)*, Catal. Today, **27** (1996) 215–220.
- [200] J.-M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, *Photocatalytic degradation of pesticide Pirimiphos-Methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods*, Catal. Today, **54** (1999) 353–367.
- [201] A. Zaleska, J. Hupka, M. Wiergowski, M. Biziuk, *Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **135** (2000) 213–220.
- [202] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, P. Fernández, M. I. Maldonado, *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **64** (2000) 1–14.
- [203] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M. I. Maldonado, *Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos*, Chemosphere, **38** (1999) 1145–1156.
- [204] K. Hustert, R. G. Zepp, *Photocatalytic degradation of selected azo dyes*, Chemosphere, **24** (1992) 335–342.
- [205] M. E. Fabiyi, R. L. Skelton, *Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **132** (2000) 121–128.
- [206] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini, M. Vincenti, *Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides. Nitrobenzene and Atrazine over TiO₂ and ZnO*, Coord. Chem. Rev., **125** (1993) 183–194.
- [207] R. Dillert, M. Brandt, I. Fornefett, U. Siebers, D. Bahnemann, *Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds*, Chemosphere, **30** (1995) 2333–2341.

- [208] L. Le Campion, C. Giannotti, J. Ouazzani, *Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one NTO in aqueous suspension of TiO₂. Comparison with Fenton oxidation.*, Chemosphere, **38** (1999) 1561–1570.
- [209] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **138** (2001) 69–77.
- [210] H. M. Coleman, B. R. Eggins, J. A. Byrne, F. L. Palmer, E. King, *Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO₂*, Appl. Cat. B: Env., **24** (2000) L1–L5.
- [211] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, I. Kubota, N. Serpone, E. Pelizzetti, M. Grätzel, *Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **47** (1989) 103–112.
- [212] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, J. Zhao, N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photodegradation of surfactants. Part VI. Complete photocatalytic degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous semiconductor dispersions*, J. Mol. Catal., **59** (1990) 279–290.
- [213] M. Sturini, E. Fasani, C. Prandi, A. Casaschi, A. Albini, *Titanium dioxide-photocatalysed decomposition of some thiocarbamates in water*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **101** (1996) 251–255.
- [214] C.-Y. Wang, C.-Y. Liu, T. Shen, *The photocatalytic oxidation of phenylmercaptotetrazole in TiO₂ dispersions*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **109** (1997) 65–70.
- [215] A.-M. A. Abdel-Wahab, A. E.-A. M. Gaber, *TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **114** (1998) 213–218.
- [216] N. Somasundaram, C. Srinivasan, *Oxidation of aryl methyl sulfides and sulfoxides on irradiated TiO₂*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **115** (1998) 169–173.
- [217] O. M. Alfano, D. Bahnemann, A. E. Cassano, R. Dillert, R. Goslich, *Photocatalysis in water environments using artificial and solar light*, Catal. Today, **58** (2000) 199–230.

- [218] C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Péringier, *Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants*, Catal. Today, **54** (1999) 341–352.
- [219] R. Dillert, A. E. Cassano, R. Goslich, D. Bahnemann, *Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment*, Catal. Today, **54** (1999) 267–282.
- [220] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F. J. de las Nieves, *Relationship between TiO_2 particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency*, Catal. Today, **54** (1999) 195–204.
- [221] W. Xi, S.-U. Geissen, *Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration*, Wat. Res., **35** (2001) 1256–1262.
- [222] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, *Pilot-plant scale separation and reuse of TiO_2 -photocatalyst in degrading reactions*, Entropie, **228** (2000) 22–26.
- [223] T. Ebbinghaus, *Kombinierter biologisch-photokatalytischer Abbau von umweltrelevanten Stickstoffverbindungen zur Reinigung von landwirtschaftlichen Abwässern mit bewachsenen Pflanzenfiltern und TiO_2 /UV*, Dissertation, Universität Dortmund 2002.
- [224] K. Vogelsang, *Synthese und Charakterisierung undotierter und dotierter Titandioxid-Photokatalysatoren sowie Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen und Eisennitriden*, Dissertation, Universität Dortmund 1999.
- [225] Jandel Scientific, *PeakFit 3.1*, AISN Software, San Rafael, USA 1992.
- [226] B. E. Warren, *X-ray diffraction methods*, J. Appl. Phys., **12** (1941) 375–383.
- [227] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) 309–319.
- [228] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Berlin 1977, 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage.
- [229] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikroereichsanalyse*, Band 444 von *Messtechnik*, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.

- [230] Perkin-Elmer Corp., *PECSS - Application program for UV/VIS/NIR spectroscopy, Version 3.2x*, Norwalk, Ct., USA 1989.
- [231] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Methods for preparation of catalytic materials*, Chem. Rev., **95** (1995) 477–510.
- [232] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Kombinatorische Entdeckung neuer Photokatalysatoren zur Wasseraufbereitung mit sichtbarem Licht*, Angew. Chem., **113** (2001) 3258–3262.
- [233] J. Falbe, M. Regitz (Hg.), *Römpp Lexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997, 10., völlig überarbeitete Auflage.
- [234] J. Haber, T. Machaj, E. M. Serwicka, I. E. Wachs, *Mechanism of surface spreading in vanadia-titania system*, Catal. Lett., **32** (1995) 101–114.
- [235] M. H. Frey, D. A. Payne, *Nanocrystalline barium titanate: Evidence for the absence of ferroelectricity in sol-gel derived thin-layer capacitors*, Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 2753–2755.
- [236] D. M. Tahan, A. Safari, L. C. Klein, *Preparation and characterization of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films by a sol-gel technique*, J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 1593–1598.
- [237] N. I. Al-Salim, S. A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmitt, A. J. McQuillan, A. M. Mills, M. J. Ryan, *Characterisation and activity of sol-gel TiO_2 photocatalysts modified with Ca, Sr, and Ba ion additives*, J. Mater. Chem., **10** (2000) 2358–2363.
- [238] B. Lee, J. Zhang, *Preparation, structure evolution and dielectric properties of $BaTiO_3$ thin films and powders by an aqueous sol-gel process*, Thin Solid Films, **388** (2001) 107–113.
- [239] Z. Luo, Q.-H. Gao, *Decrease in the photoactivity of TiO_2 pigment on doping with transition metals*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **63** (1992) 367–375.
- [240] S. T. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffman, *Photochemical mechanism of size-quantized vanadium-doped TiO_2 particles*, J. Phys. Chem., **98** (1994) 13695–13704.
- [241] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.-M. Herrmann, *Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO_2 colloids: Naked and with the lattice doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} , and V^{5+}* , Langmuir, **10** (1994) 643–652.

- [242] S. M. Karvinen, *The effect of trace element doping on the optical properties and photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide*, Ind. Eng. Chem. Res., **42** (2003) 1035–1043.
- [243] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sciafani, *Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions*, J. Phys. Chem., **95** (1991) 274–282.
- [244] H. Chen, X. Jin, B. Su, Y. Fang, K. Zha, R. Yang, *Preparation of Fe^{3+} -doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activities*, Ind. J. Chem., **39A** (2000) 685–689.
- [245] J. A. Navío, G. Colón, M. I. Litter, G. N. Bianco, *Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO_2 and iron(III) acetylacetonate*, J. Mol. Catal. A:Chem., **106** (1996) 267–276.
- [246] L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martin, I. Martin, V. Rives, *Surface properties of iron-titania photocatalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous TiO_2 dispersions*, Catal. Lett., **24** (1994) 303–315.
- [247] Y. R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold, *The effect of WO_3 on the photocatalytic activity of TiO_2* , J. Solid State Chem., **108** (1994) 198–201.
- [248] F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *The effect of operational parameters and TiO_2 -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*, Catal. Today, **54** (1999) 119–130.
- [249] X. H. Xu, M. Wang, Y. Hou, W. F. Yao, D. Wang, H. Wang, *Preparation and characterization of Bi-doped TiO_2 photocatalyst*, J. Mat. Sci. Lett., **21** (2002) 1655–1656.
- [250] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, M. Visca, *Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles*, J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 2996–3002.
- [251] W. Y. Wang, D. F. Zhang, T. Xu, X. F. Li, T. Zhou, X. L. Chen, *Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO_2 ceramics*, J. Alloys Compd., **335** (2002) 210–215.
- [252] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Visible-light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania*, Chem. Eur. J., **6** (2000) 379–384.

- [253] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, *Preparation of polycrystalline TiO_2 photocatalysts impregnated with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol*, J. Phys. Chem., **B106** (2002) 637–645.
- [254] T. Ivanova, A. Harizanova, *Characterization of TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-MnO}$ oxides prepared by sol-gel method*, Solid State Ionics, **138** (2001) 227–232.
- [255] C. L. P. S. Zanta, A. R. de Andrade, J. F. C. Boodts, *Electrochemical behaviour of olefins: Oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes*, J. Appl. Electrochem., **30** (2000) 467–474.
- [256] K. T. Ranjit, H. Cohen, I. Willner, S. Bossmann, A. M. Braun, *Lanthanide oxide-doped titanium dioxide: Effective photocatalysts for the degradation of organic pollutants*, J. Mater. Sci., **34** (1999) 5273–5280.
- [257] A.-W. Xu, Y. Gao, H.-Q. Liu, *The preparation, characterization and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles*, J. Catal., **207** (2002) 151–157.
- [258] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO_2 nanoparticles*, J. Mol. Catal. A:Chem., **151** (2000) 205–216.
- [259] K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, *Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid*, J. Mater. Sci., **30** (1995) 837–841.
- [260] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, *Effect of altermvalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage*, J. Phys. Chem., **97** (1993) 1184–1189.
- [261] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics*, J. Phys. Chem., **98** (1994) 13669–13679.
- [262] C. Anderson, A. J. Bard, *Improved photocatalytic activity and characterization of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ materials*, J. Phys. Chem., **B101** (1997) 2611–2616.

- [263] R. A. Slepetyts, P. A. Vaughan, *Solid solution of aluminium oxide in rutile titanium dioxide*, J. Phys. Chem., **73** (1969) 2157–2162.
- [264] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr., **A32** (1976) 751–767.
- [265] D. Cordischi, N. Burriesci, F. D’Alba, M. Petrera, G. Polizzotti, M. Schiavello, *Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-ray, ESR and Mössbauer methods*, J. Solid State Chem., **56** (1985) 182–190.
- [266] I. E. Wachs, J.-M. Jehng, F. D. Hardcastle, *The interaction of V_2O_5 and Nb_2O_5 with oxide surfaces*, Solid State Ionics, **32/33** (1989) 904–910.
- [267] M. Zaharescu, M. Crişan, D. Crişan, M. Gartner, F. Morse, *TiO₂-films obtained from different Ti-alkoxides*, Rev. Roum. Chim., **40** (1995) 993–1001.
- [268] D. Vorkapic, T. Matsoukas, *Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides*, J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 2815–2820.
- [269] R. Schmid, A. Mosset, J. Galy, *New compounds in the chemistry of group 4 transition-metal alkoxides. Part 4. Synthesis and molecular structures of two polymorphs of $[Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}]$ and refinement of the structure of $[Ti_7O_4(OEt)_{20}]$* , J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1991** (1991) 1999–2005.
- [270] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park, *Dodecatitanates: A new family of stable polyoxotitanates*, J. Am. Chem. Soc., **115** (1993) 8469–8470.
- [271] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature, **359** (1992) 710–712.
- [272] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 10834–10843.
- [273] Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima, O. Sato, *Assembly of highly ordered three-dimensional porous structure with nanocrystalline TiO₂ semiconductors*, Chem. Mater., **14** (2002) 83–88.

- [274] S. Cabrera, J. El Haskouri, A. Beltrán-Porter, D. Beltrán-Porter, M. D. Marcos, P. Amorós, *Enhanced surface area in thermally stable pure mesoporous TiO_2* , Solid State Sci., **2** (2000) 513–518.
- [275] S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, *Preparation of porous titania film from precursor solution containing titanium alkoxide and stearic acid*, J. Ceram. Soc. Jpn., **109** (2001) 712–714.
- [276] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *Sol-gel template preparation of TiO_2 nanotubes and nanorods*, J. Mater.Sci Lett., **20** (2001) 167–170.
- [277] F. Krumeich, H.-J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, R. Nesper, *The cross-sectional structure of vanadium oxide nanotubes studied by transmission electron microscopy and electron spectroscopic imaging*, Z. Anorg. Allg. Chem., **626** (2000) 2208–2216.
- [278] D. M. Antonelli, *Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants*, Micropor. Mesopor. Mat., **30** (1999) 315–319.
- [279] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus*, Angew. Chem., **108** (1996) 461–464.
- [280] Q. Dai, Z. Zhang, N. He, P. Li, C. Yuan, *Preparation and characterization of mesostructured titanium dioxide and its application as a photocatalyst for the wastewater treatment*, Mat. Sci. Eng., **C8-9** (1999) 417–423.
- [281] V. F. Stone Jr., R. J. Davis, *Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of titania and niobia mesoporous molecular sieves*, Chem. Mater., **10** (1998) 1468–1474.
- [282] B. L. Bischoff, M. A. Anderson, *Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO_2)*, Chem. Mater., **7** (1995) 1772–1778.
- [283] P. P. Ahonen, O. Richard, E. I. Kauppinen, *Particle production and anatase formation in amorphous particles at in-droplet hydrolysis of titanium alkoxide*, Mater. Res. Bull., **36** (2001) 2017–2025.
- [284] A. M. Tonejc, I. Djerdj, A. Tonejc, *An analysis of evolution of grain size-lattice parameters dependence in nanocrystalline TiO_2 anatase*, Mater. Sci. Eng., **C19** (2002) 85–89.

- [285] L. Znaidi, R. Séraphimova, J. F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, C. Pommier, *A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO_2 powders and their use as photocatalysts*, Mater. Res. Bull., **36** (2001) 811–825.
- [286] H. Kominami, M. Kohno, Y. Takada, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera, *Hydrolysis of titanium alkoxide in organic solvent at high temperatures: A new synthetic method for nanosized, thermally stable titanium(IV) oxide*, Ind. Eng. Chem. Res., **38** (1999) 3925–3931.
- [287] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts*, J. Phys. Chem., **B102** (1998) 10871–10878.
- [288] H. Kominami, J.-I. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, S.-I. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui, A. Kera, *Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: Thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents*, Catal. Lett., **46** (1997) 235–240.
- [289] Z. Wang, U. Helmersson, P.-O. Käll, *Optical properties of anatase TiO_2 thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature*, Thin Solid Films, **405** (2002) 50–54.
- [290] X. Liu, J. Yang, L. Wang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *An improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder*, Mater. Sci. Eng., **A289** (2000) 241–245.
- [291] J. Sunamoto, H. Kondo, T. Hamada, S. Yamamoto, Y. Matsuda, Y. Murakami, *Formation of polynuclear cupric halides in cationic reversed micelles*, Inorg. Chem., **19** (1980) 3668–3673.
- [292] E. Stathatos, P. Lianos, F. Del Monte, D. Levy, D. Tsiourvas, *Formation of TiO_2 nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates*, Langmuir, **13** (1997) 4295–4300.
- [293] H. Sakai, H. Kawahara, M. Shimazaki, M. Abe, *Preparation of ultrafine titanium dioxide particles using hydrolysis and condensation reactions in the inner aqueous phase of reversed micelles: Effect of alcohol addition*, Langmuir, **14** (1998) 2208–2212.
- [294] P. D. Moran, J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey, R. P. Cooney, *Formation of TiO_2 sols, gels and nanopowders from hydrolysis of $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in AOT reverse micelles*, J. Sol-Gel Sci. Tech., **15** (1999) 251–262.

- [295] V. Chhabra, V. Pillai, B. K. Mishra, A. Morrone, D. O. Shah, *Synthesis, characterization, and properties of microemulsion-mediated nanophase TiO_2 particles*, Langmuir, **11** (1995) 3307–3311.
- [296] M. Andersson, L. Österlund, S. Ljungström, A. Palmqvist, *Preparation of nanosize anatase and rutile TiO_2 by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol*, J. Phy. Chem., **B106** (2002) 10674–10679.
- [297] W. Zhenghuang, *Photocatalytic degradation of waste water on thin films of TiO_2* , J. Nat. Gas Chem., **10** (2001) 82–87.
- [298] W.-X. Xu, S. Zhu, X.-C. Fu, *XPS study of TiO_x thin films deposited on glass substrates by the sol-gel process*, Appl. Surf. Sci., **136** (1998) 194–205.
- [299] J. Yu, X. Zhao, J. Du, W. Chen, *Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO_2 anatase coating by sol-gel processing*, J. Sol-Gel Sci. Tech., **17** (2000) 163–171.
- [300] M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner, *TiO_2 -based nanostructured sol-gel coatings for water treatment*, J. Optoelectron. Adv. Mater., **2** (2000) 618–622.
- [301] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J. V. Weber, *Photocatalytic detoxification with TiO_2 supported on glass-fibre by using artificial and natural light*, Catal. Today, **54** (1999) 291–296.
- [302] A. Sirisuk, C. G. Hill jr., M. A. Anderson, *Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings*, Catal. Today, **54** (1999) 159–164.
- [303] J. Yu, X. Zhao, *Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO_2 thin films*, Mater. Res. Bull., **35** (2000) 1293–1301.
- [304] Y. Ma, J.-B. Qiu, Y.-A. Cao, Z.-S. Guan, J.-N. Yao, *Photocatalytic activity of TiO_2 films grown on different substrates*, Chemosphere, **44** (2001) 1087–1092.
- [305] J. Yu, X. Zhao, *Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO_2 thin films*, Mater. Res. Bull., **36** (2001) 97–107.
- [306] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, A. E. Cassano, *Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification processes*, Catal. Today, **54** (1999) 143–157.

Abkürzungsverzeichnis

A_{N_2}	Platzbedarf eines N_2 -Moleküls auf einer Oberfläche ($0,162 \text{ nm}^2$)
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
AOT	Aerosol OT (Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat)
BET	Brunauer, Emmet und Teller (vgl. [227])
CCD	Charge-Coupled Device
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Netzebenenabstand
DDA	Dodecylamin
DEA	Diethanolamin
DIN	deutsche Industrienorm
DSC	Difference Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
e^-	Elektron
E_G	Bandlücke
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
F	Strukturfaktor
FQE	formale Quanteneffizienz
FT-IR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
H	Halbwertsbreite
h^+	Defektelektron
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	mittlere Kristallitgröße
LB	Leitungsband
LMTO	Linear Muffin-Tin-Orbital
MAPLE	Madelung Part of Lattice Energy
MF	Madelung-Faktor
N_L	Loschmidt'sche Zahl
O^iPr	iso-Propanolat
PD	Pulverdiffraktogramm
PMF	partieller Madelung-Faktor
py	Pyridin
r_{KA}	kürzester Kationen-Anionen-Abstand
REM	Rasterelektronenmikroskop

S_{PD}	aus Röntgenpulverdaten berechnete spezifische Oberfläche
S_{BET}	nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche
T_T	Tempertemperatur
TG	Thermogravimetrie
VB	Valenzband
w	Massenanteil
x	Stoffmengenanteil
z_i	Ladungszahl
η	Quanteneffizienz
λ	Wellenlänge
λ_R	Wellenlänge der diffusen optischen Reflexion
Φ	Quantenausbeute
θ	Beugungswinkel
ζ	Photoneneffizienz

Abbildungsverzeichnis

1.1	Quecksilber(II)-sulfidmineralien	6
1.2	Kristallstruktur von α -HgS (Zinnober)	7
1.3	Quecksilberkoordination in α - und β -HgS	8
1.4	Kristallstruktur von β -HgS (Metacinnabarit)	9
1.5	Besetzungsmuster in hexagonalen Schichten (1:1)	10
1.6	Besetzungsmuster in hexagonalen Schichten (2:1) und (1:2)	11
2.1	p,T-Diagramm für Wasser in Abhängigkeit vom Füllungsgrad	22
2.2	Aufbau der verwendeten Versuchsautoklaven.	22
3.1	REM-Aufnahme mehrerer α -AgHgSI-Kristalle	28
3.2	Kristallstruktur von α -AgHgSI	29
3.3	Verkipfung der HgS-Ketten in α -AgHgSI	33
3.4	Koordinationssphäre des Hg-Atoms in α -AgHgSI	34
3.5	Anordnung der Oktaederketten in α -AgHgSI	34
3.6	Koordinationssphäre des Ag-Atoms in α -AgHgSI	35
3.7	Koordinationssphäre des S-Atoms in α -AgHgSI	36
3.8	ELF im Bereich der Schwefelatome in α -AgHgSI	37
3.9	Koordinationssphäre des I-Atoms in α -AgHgSI	38
3.10	ELF im Bereich der Iodatome in α -AgHgSI	39
3.11	Koordinationspolyeder in α -AgHgSI	39
3.12	Vergleich der Kristallstrukturen von Hg(OH)F und α -AgHgSI	41
3.13	FT-IR-Spektrum von α -AgHgSI	42
3.14	Raman-Spektrum von α -AgHgSI	43
3.15	REM-Aufnahme mehrerer β -AgHgSI-Kristalle	44
3.16	Kristallstruktur von β -AgHgSI	45
3.17	Koordinationssphäre des Hg(1)-Atoms in β -AgHgSI	52
3.18	Koordinationssphäre des Hg(2)-Atoms in β -AgHgSI	53
3.19	Koordinationssphäre des Ag-Atoms in β -AgHgSI	54
3.20	Silberatome in β -AgHgSI	56
3.21	Koordinationssphäre des S-Atoms in β -AgHgSI	57
3.22	ELF im Bereich der Schwefelatome in β -AgHgSI	58
3.23	Koordinationssphäre des I(1)-Atoms in β -AgHgSI	59

3.24	Koordinationssphäre des I(2)-Atoms in β -AgHgSI	59
3.25	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -AgHgSI	60
3.26	Darstellung der Quecksilber-Koordination in β -AgHgSI	61
3.27	Darstellung der Anionenanzordnung in β -AgHgSI	62
3.28	Tetraederverknüpfung in β -AgHgSI	63
3.29	Vergleich von β -AgHgSI und γ -Hg ₂ S ₂ Cl ₂	67
3.30	DTA-Untersuchung von β -AgHgSI	69
3.31	DTA-Untersuchung von β -AgHgSI (Detailmessung)	69
3.32	FT-IR-Spektrum von β -AgHgSI	70
3.33	Raman-Spektrum von β -AgHgSI	71
3.34	Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von Ag ₂ HgSI ₂	74
3.35	Kristallstruktur von Ag ₂ HgSI ₂	75
3.36	Koordinationssphäre des Hg-Atoms in Ag ₂ HgSI ₂	76
3.37	Koordinationssphäre des Ag-Atoms in Ag ₂ HgSI ₂	77
3.38	Koordinationssphäre des I-Atoms in Ag ₂ HgSI ₂	78
3.39	ELF im Bereich der Iodatome in Ag ₂ HgSI ₂	78
3.40	Koordinationssphäre des S-Atoms in Ag ₂ HgSI ₂	79
3.41	ELF im Bereich der Schwefelatome in Ag ₂ HgSI ₂	80
3.42	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ag ₂ HgSI ₂	81
3.43	Anionenteilstruktur von Ag ₂ HgSI ₂	81
3.44	Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $Cmc2_1$ und $P6_3mc$	82
3.45	Vergleich der Kristallstrukturen von Ag ₂ HgSI ₂ und Wurtzit	83
3.46	DTA-Untersuchung von Ag ₂ HgSI ₂	84
3.47	FT-IR-Spektrum von Ag ₂ HgSI ₂	85
3.48	Raman-Spektrum von Ag ₂ HgSI ₂	86
4.1	REM-Aufnahme mehrerer CuHgSI-Kristalle	90
4.2	Kristallstruktur von CuHgSI	93
4.3	Verkipfung der HgS-Ketten in CuHgSI	93
4.4	Koordinationssphäre des Hg-Atoms in CuHgSI	95
4.5	Anordnung der Oktaederketten in CuHgSI	95
4.6	Koordinationssphäre des Cu-Atoms in CuHgSI	96
4.7	Koordinationssphäre des S-Atoms in CuHgSI	97
4.8	ELF im Bereich der Schwefelatome in CuHgSI	97
4.9	Koordinationssphäre des I-Atoms in CuHgSI	99
4.10	ELF im Bereich der Iodatome in CuHgSI	100
4.11	Vergleich der Kristallstrukturen von CuHgSI und Wurtzit	100
4.12	Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $Cmc2_1$ und $P6_3mc$	101
4.13	Quecksilberkoordinationen in α -AgHgSI und CuHgSI	103
4.14	Münzmetallanordnungen in α -AgHgSI und CuHgSI	104
4.15	Münzmetallanordnungen entlang der Quecksilber-Schwefel-Ketten	105
4.16	DTA-Untersuchung von CuHgSI	106

4.17	FT-IR-Spektrum von CuHgSI	107
4.18	Raman-Spektrum von CuHgSI	108
4.19	REM-Aufnahme eines $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ -Kristalls	109
4.20	Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	113
4.21	Koordinationssphäre des $\text{Hg}(1)$ -Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	114
4.22	Koordinationssphäre des Cu - und $\text{Hg}(2)$ -Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	115
4.23	Koordinationssphäre des S -Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	116
4.24	Koordinationssphäre des I -Atoms in $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	118
4.25	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	118
4.26	Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $Cmc2_1$ und $P6_3mc$	119
4.27	Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$ und Wurtzit	120
4.28	DTA-Untersuchung von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	121
4.29	FT-IR-Spektrum von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	122
4.30	Raman-Spektrum von $\text{CuHg}_2\text{S}_2\text{I}$	122
4.31	Kristallstruktur von $\text{Cu}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}_{1-x}\text{I}_x$	126
4.32	REM-Aufnahme eines γ - CuHgSCl -Kristallverbandes	128
4.33	Kristallstruktur von γ - CuHgSCl	132
4.34	Koordinationssphäre der Quecksilberatome in γ - CuHgSCl	132
4.35	Koordinationssphäre der Kupferatome in γ - CuHgSCl	133
4.36	Kristallstruktur von γ - CuHgSCl	134
4.37	Koordinationssphäre der Schwefelatome in γ - CuHgSCl	135
4.38	Koordinationssphäre der Chloratome in γ - CuHgSCl	136
4.39	Hexagonale Struktur von γ - CuHgSCl	137
4.40	Kristallstruktur von $\text{PbHg}_2\text{S}_2\text{I}_2$	141
5.1	REM-Aufnahme eines $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$ -Kristalls	145
5.2	Koordinationssphäre des Hg -Atoms in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$	150
5.3	Koordinationssphäre des Cu -Atoms in $\text{CuHg}(\text{py})_3(\text{SCN})_3$	151
5.4	REM-Aufnahme eines Kristalls des unbekannten Kupfer(I)-Bis- mut(III)-sulfidiodids	153
5.5	Berechnete Precessionaufnahme des unbekannten Kupfer(I)-Bis- mut(III)-sulfidiodids	154
6.1	ELF der Schwefelatome in Zinnober	158
7.1	Besetzungsmuster in hexagonalen Schichten (1:1)	161
7.2	Besetzungsmuster in hexagonalen Schichten (2:1) und (1:2)	162
8.1	Kristallstruktur von Rutil	169
8.2	Kristallstruktur von Anatas	169
8.3	Kristallstruktur von Brookit	169
8.4	Natürliches Sonnenspektrum	171
8.5	Valenz- und Leitungsbänder verschiedener Halbleiter	172

8.6 Verknüpfungen von Primärteilchen in Pulvern	173
10.1 Raman-Spektrum Nb-dotierter Photokatalysatoren	193
10.2 Raman-Spektrum Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	193
10.3 Raman-Spektrum Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	194
10.4 Anatas-Anteil Nb-dotierter Photokatalysatoren	195
10.5 Anatas-Anteil Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	195
10.6 Anatas-Anteil Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	196
10.7 Halbwertsbreite des Anatas-(101)-Reflexes Nb-dotierter Photokatalysatoren	197
10.8 Halbwertsbreite des Anatas-(101)-Reflexes Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	197
10.9 Halbwertsbreite des Anatas-(101)-Reflexes bei Fe/Nb-bidotierten Photokatalysatoren	198
10.10 Kristallitgröße Nb-dotierter Photokatalysatoren	198
10.11 Kristallitgröße Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	199
10.12 Kristallitgröße Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	199
10.13 Spezifische Oberfläche S_{PD} Nb-dotierter Photokatalysatoren . .	200
10.14 Spezifische Oberfläche S_{PD} Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	201
10.15 Spezifische Oberfläche S_{PD} Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	201
10.16 Spezifische Oberfläche S_{BET} Nb-dotierter Photokatalysatoren . .	202
10.17 Spezifische Oberfläche S_{BET} Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren.	203
10.18 Spezifische Oberfläche S_{BET} Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	203
10.19 Aggregationsgrad Nb-dotierter Photokatalysatoren	204
10.20 Aggregationsgrad Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren	204
10.21 Aggregationsgrad Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren	205
10.22 Diffuse optische Reflexion Nb-dotierter Photokatalysatoren . . .	206
10.23 Diffuse optische Reflexion Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren .	207
10.24 Diffuse optische Reflexion Fe/Nb-dotierter Photokatalysatoren .	207
10.25 Formale Quanteneffizienz Nb-dotierter Photokatalysatoren . . .	208
10.26 Modellsubstanzen der photochemischen Abbauversuche	209
10.27 Photochemischer Abbau von Trimethoprim	210
10.28 Photochemischer Abbau von Sulfadiazin	210
10.29 Photochemischer Abbau von Sulfamerazin	210
10.30 Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol	211
10.31 Photochemischer Abbau von Sulfadimidin	211
10.32 Photochemischer Abbau von Trimethoprim	212
10.33 Photochemischer Abbau von Sulfadiazin	212
10.34 Photochemischer Abbau von Sulfamerazin	212
10.35 Photochemischer Abbau von Sulfamethoxazol	213
10.36 Photochemischer Abbau von Sulfadimidin	213
10.37 Kristallitdurchmesser mono- und bidotierter Photokatalysatoren	216

10.38BET-Oberfläche mono- und bidotierter Photokatalysatoren . . .	217
11.1 Oberflächengrößen S_{BET} Nb-dotierter Photokatalysatoren (Fructose-Zusatz)	223
11.2 Kristallitgröße Al/Nb-dotierter Katalysatoren (Dodecylamin-Zusatz)	227
11.3 Kristallitgröße Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren aus wässriger Lösung	227
11.4 Oberflächengrößen S_{PD} verschiedener Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren mit und ohne Dodecylamin-Zusatz	229
11.5 Oberflächengrößen S_{BET} verschiedener Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren mit und ohne Dodecylamin-Zusatz	229
11.6 Oberflächengrößen S_{PD} und S_{BET} Al/Nb-dotierter Photokatalysatoren (wässrige Lösung)	230
11.7 Syntheseroute der Proben für die REM-Untersuchungen	231
11.8 REM-Aufnahme der Probe 1	233
11.9 REM-Aufnahme der Probe 2	233
11.10REM-Aufnahme der Probe 2 (Detail)	233
11.11REM-Aufnahme der Probe 3	234
11.12REM-Aufnahme der Probe 4	234
11.13REM-Aufnahme der Probe 5	234
11.14REM-Aufnahme der Probe 6	235
11.15REM-Aufnahme der Probe 7	235
11.16REM-Aufnahme der Probe 8	235
11.17Oberflächengrößen S_{PD} und S_{BET} undotierter Photokatalysatoren (mizellare Lösung)	240
11.18REM-Aufnahme von TiO_2 aus mizellarer Lösung	241
11.19REM-Aufnahme von TiO_2 aus mizellarer Lösung	241
11.20AFM-Aufnahme einer TiO_2 -Schicht aus ethanolischer Lösung . .	243
11.21AFM-Aufnahme des Profils einer TiO_2 -Schicht aus ethanolischer Lösung	243
11.22AFM-Aufnahme einer TiO_2 -Schicht aus wässriger Lösung	244
11.23AFM-Aufnahme einer TiO_2 -Schicht aus wässriger Lösung	244

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der von <i>M. Rompel</i> beschriebenen Verbindungen der Zusammensetzung AgHgYX ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$ und $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	27
3.2	Kristallographische Daten von $\alpha\text{-AgHgSI}$ und Angaben zur Strukturbestimmung	30
3.3	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in $\alpha\text{-AgHgSI}$	31
3.4	Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $\alpha\text{-AgHgSI}$	31
3.5	Ausgewählte interatomare Abstände in $\alpha\text{-AgHgSI}$	31
3.6	Ausgewählte Bindungswinkel in $\alpha\text{-AgHgSI}$	32
3.7	Kristallographische Daten von $\beta\text{-AgHgSI}$ und Angaben zur Strukturbestimmung (100 K)	46
3.8	Kristallographische Daten von $\beta\text{-AgHgSI}$ und Angaben zur Strukturbestimmung (295 K)	47
3.9	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in $\beta\text{-AgHgSI}$	48
3.10	Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in $\beta\text{-AgHgSI}$	49
3.11	Ausgewählte interatomare Abstände in $\beta\text{-AgHgSI}$ (100 K)	50
3.12	Ausgewählte interatomare Abstände in $\beta\text{-AgHgSI}$ (295 K)	51
3.13	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in $\beta\text{-AgHgSI}$ im Raumgruppentyp $P1$ (Nr. 1)	63
3.14	Gitterenergieberechnungen zu $\beta\text{-AgHgSI}$	64
3.15	Gitterenergieberechnungen zu $\beta\text{-AgHgSI}$ (Edukte)	65
3.16	Vergleich der Lageparameter von $\beta\text{-AgHgSI}$ und $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	67
3.17	Kristallographische Daten von Ag_2HgSI_2 und Angaben zur Strukturbestimmung	73
3.18	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in Ag_2HgSI_2	73
3.19	Ausgewählte interatomare Abstände in Ag_2HgSI_2	74
3.20	Ausgewählte Bindungswinkel in Ag_2HgSI_2	75
4.1	Kristallographische Daten von CuHgSI und Angaben zur Strukturbestimmung	91
4.2	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in CuHgSI	92

4.3	Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in CuHgSI	92
4.4	Ausgewählte interatomare Abstände in CuHgSI	92
4.5	Ausgewählte Bindungswinkel in CuHgSI	94
4.6	Kristallographische Daten von CuHg ₂ S ₂ I und Angaben zur Strukturbestimmung	110
4.7	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in CuHg ₂ S ₂ I	111
4.8	Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in CuHg ₂ S ₂ I	111
4.9	Ausgewählte interatomare Abstände in CuHg ₂ S ₂ I	111
4.10	Ausgewählte Bindungswinkel in CuHg ₂ S ₂ I	112
4.11	Kristallographische Daten von Cu _x Hg _{1-x} S _{1-x} I _x und Angaben zur Strukturbestimmung	125
4.12	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in Cu _x Hg _{1-x} S _{1-x} I _x	125
4.13	Ausgewählte interatomare Abstände in Cu _x Hg _{1-x} S _{1-x} I _x	126
4.14	Kristallographische Daten von γ -CuHgS ₂ Cl sowie Angaben zur Strukturbestimmung	129
4.15	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in γ -CuHgS ₂ Cl	130
4.16	Parameter $U_{ij}/\text{\AA}^2$ der anisotropen thermischen Auslenkung der Atome in γ -CuHgSI	130
4.17	Ausgewählte interatomare Abstände in γ -CuHgS ₂ Cl	131
4.18	Gitterenergieberechnungen zu γ -CuHgS ₂ Cl	138
4.19	Gitterenergieberechnungen zu γ -CuHgS ₂ Cl (Edukte)	139
5.1	Kristallographische Daten von CuHg(py) ₃ (SCN) ₃ und Angaben zur Strukturbestimmung	147
5.2	Relative Ortskoordinaten der Atomlagen in CuHg(py) ₃ (SCN) ₃	148
8.1	Teilprozesse der Photokatalyse mit TiO ₂	170
10.1	Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren	190
10.2	Al/Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren	191
10.3	Fe/Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren	192
11.1	Einfluss der Lösungsmittelzusätze	220
11.2	Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren (Fructosezusatz)	222
11.3	Al/Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren (Dodecylaminzusatz)	225
11.4	Al/Nb-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren (wässrige Lösung)	226
11.5	Undotierte Titandioxid-Photokatalysatoren (Mizellen)	239

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name : Lars Wimbert
Geburtsdatum : 25. März 1974
Geburtsort : Unna
Anschrift : Hagener Straße 69, 58239 Schwerte (Ruhr)
Familienstand : verheiratet

Ausbildung:

Aug. 1980 - Juli 1984 Gemeinschaftsgrundschule Fröndenberg

Aug. 1984 - Mai 1993 Städtisches Walram-Gymnasium, Menden
Abschluss : Allgemeine Hochschulreife

Okt. 1993 - Okt. 1998 Studium der Chemie an der Universität Dortmund

Juli 1994 - Okt. 1995 Ableistung des Zivildienstes in der ev. Kirchengemeinde Fröndenberg (zwischenzeitliche Beurlaubung vom Studium)

März 1999 - Aug. 1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. H.-L. Keller (Universität Dortmund)
Abschluss : Diplom-Chemiker

seit Sep. 1999 Promotion bei Prof. Dr. H.-L. Keller (Universität Dortmund)